

THESES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON
pour obtenir
le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Mention Sciences)

par

JEAN FERRIER

PREMIÈRE THÈSE

Rayonne Viscose
Influences des Bains acides
sur le processus de régénération de la Cellulose

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 27 Juin 1953
devant la Commission d'examen

Président : M. M. PRETTRE

Examineurs : MM. PÂRIS
COLONGE

T H E S E S
présentées
à la
FACULTE DES SCIENCES DE LYON
pour obtenir
LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LYON
(Mention Sciences)
par
Jean FERRIER

=====

PREMIERE THESE:

RAYONNE VISCOSE
INFLUENCES DES BAINS ACIDES SUR LE
PROCESSUS DE REGENERATION DE LA CELLULOSE

DEUXIEME THESE:

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 27 JUIN 1953 devant la Commission d'Examen.

Président : M. M. PRETTRE.

Examineurs: MM. PÂRIS
 COLONGE.



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

=====

Doyen Honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs Honoraires

MM. VESSIOT

DULAC

VANEY

MEUNIER L.

MM. SIRE

FROMAGEOT

LOCQUIN

De LARAMBERGUE

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON. Minéralogie

DOUIN. Botanique

DEJARDIN. Physique Générale

SOLLAUD. Zoologie

THIBAUD. Physique atomique

EYRAUD. Calcul différentiel et intégral

THORAL. Géologie

DOEUVRE. Chimie organique

CORDIER. Physiologie

PRETTRE. Chimie industrielle

KUHNER. Botanique

COURTY. Chimique-Physique

MALECOT. Mécanique rationnelle

PARIS. Chimie minérale

AUMERAS. Chimie

BERNARD. Physique

VIRET. Géologie

COLONGE. Chimie

Maître de Conférence Honoraire

M. MOURIER des GAYETS

Maîtres de Conférences

MM. MEUNIER P. Chimie biologique

JANIN. Physique

MOUSSA. Physique

NIGON. Zoologie.

Mme CHAIX. Chimie physiologique

M. MENTZER. Chimie biologique

Maîtres de Conférences (suite)

MM. WAUTIER. Zoologie
BRACONNIER. Mathématiques
CUEILLERON. Chimie
SCHNELL. Botanique

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY. Astronomie et Physique supérieure
PIERRON. Chimie
GARRIGUES. Botanique
Mme FIASSON. Zoologie
MM. GAUTRIER H. Géologie
MESNARD. Physique
PENNANEAC'H. Mathématiques
GAUTHIER J. Chimie
STRIFFLING. Météorologie
PELLETIER. Géologie
MAZENOT. Géologie
MURET. Botanique
FIASSON. Zoologie
TRANCHAT. Physique

Secrétaire

M. ROUX

A MES PARENTS.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552303_0002

A MON MAITRE

Monsieur Jean - Charles PARIAUD

Directeur du Laboratoire de Chimie-Physique
de la
Faculté Catholique des Sciences de LYON

Chargé de Recherches
au
Centre National de la Recherche Scientifique

A Monsieur Henri LUMIERE

Président de la Chambre de Commerce de LYON

Président du Conseil d'Administration

Directeur Général

de la

SOCIETE LYONNAISE DE TEXTILES

A Monsieur CUZIN

Administrateur Directeur Général

de la

SOCIETE LYONNAISE DE TEXTILES

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté Catholique des Sciences de LYON, sous la direction de Monsieur PARIAUD.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma très vive reconnaissance à mon Maître, pour les précieux conseils et le soutien moral qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer au cours de ce travail.

Je prie Monsieur le Doyen CHAPAS et Messieurs les Professeurs de l'Institut de Chimie Industrielle de la Faculté Catholique, où j'ai effectué mes études, de bien vouloir trouver ici l'hommage de ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements iront également à Monsieur Henri LUMIERE, Président du Conseil d'Administration de la SOCIETE LYONNAISE DE TEXTILES; à Monsieur CUZIN, Administrateur et Monsieur BREGUET, Directeur de cette Société, pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude, et le soutien matériel accordé.

Je prie Messieurs les Professeurs PRETTRE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON, COLONGE, et PARIS dans le Service duquel j'ai effectué les diagrammes de Rayonx X, de trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie du Jury.

INTRODUCTION

=====

Lorsqu'une dispersion sodique de xanthogénate de cellulose est filée dans une solution acide, la cellulose est régénérée, et l'on obtient une fibre de rayonne viscosa.

Avant d'exposer un travail qui tente d'améliorer les connaissances relatives à ce phénomène, il n'est pas inutile de rappeler brièvement les diverses étapes qui permettent de relier la cellulose native au textile artificiel.

- La cellulose native est d'abord mercerisée par la soude. Le trempage donne l'alcali cellulose, qui correspond chimiquement à plusieurs combinaisons $C_6 H_{10} O_5$, $x NaOH$, $y H_2O$ dont les domaines de stabilité sont différents suivant les températures et les concentrations initiales (1) (2). La pâte obtenue est pressée et déchiquetée, abandonnée à l'air qui l'oxydara. Cette oxydation correspond à la rupture des chaînes cellulosiques : donc à la modification du degré de polymérisation (3).

- Puis l'alcali cellulose subira une réaction chimique avec le sulfure de carbone, et se transformera en xanthogénate de cellulose :



Le nombre de groupements hydroxyles affectés dépendra de la constitution de l'alcali cellulose, du temps de réaction, de la quantité de CS_2 . Ce sont là tous les petits secrets de l'industrie. Finalement, la solubilité du produit obtenu dans l'eau, est étroitement liée à ce nombre.

- Le xanthogénate obtenu sera alors dispersé dans la soude; leurs concentrations relatives conditionnent les propriétés de la "viscosa". Celle-ci, abandonnée à elle-même, va subir un "mûrissement", correspondant au remplacement d'un certain nombre de groupes xanthogénés par des radicaux hydroxyles. C'est la réaction inverse de la précédente. Les chaînes cellulosiques s'associent, la viscose devient de moins en moins soluble, elle se gélifie.

Au cours de son évolution, la viscose peut être assez bien définie par sa concentration en cellulose, son degré de polymérisation, la longueur de ses chaînes cellulosiques, sa concentration en soude libre, en groupes xanthogénés, et en sels venus des réactions secondaires. Tous ces facteurs dépendent du mode de fabrication, des matières premières, et du degré de mûrissement. Les qualités finales de la fibre régénérée y sont étroitement liées.

- La viscose qui a servi au travail exposé, a été caractérisée par les données très simples suivantes :

d₂₀ 1.119
soude totale 6,15%

cellulose 7,50 %
soufre total 2,00 %

On s'est efforcé, tout au long des mesures, d'employer une viscosse venant du même procédé de fabrication et dont les propriétés étaient, sinon identiques, du moins très voisines.

- Ainsi définie, la viscosse sera filée dans un bain susceptible de régénérer la cellulose. Les propriétés du fil obtenu dépendront des constituants du bain, de leurs concentrations, de la température, et du temps d'immersion. Les bains industriels ordinaires sont des solutions d'acide sulfurique, contenant en outre des sels, comme les sulfates de sodium, magnésium, ammonium, zinc, du glucose, etc... Il ne semble pas possible d'obtenir un fil de bonne qualité en employant seulement l'acide sulfurique (4).

Il semble nécessaire, d'autre part, que la cellulose ne soit pas régénérée directement de la viscosse, mais bien du gel de xanthate que nous avons déjà défini. On dispose pour cela de deux procédés industriels. Le premier consiste à former ce gel au cours d'une première étape dans une solution de sels d'électrolytes forts, le fil gélifié obtenu est ensuite décomposé dans une solution acide. Le deuxième procédé groupe les deux étapes précédentes et la solution unique possède à la fois l'acide et les sels.

- La structure des fibres est donc liée directement aux bains de coagulation, à leur composition, à leurs concentrations, à leur température. Je me suis attaché à améliorer les connaissances relatives à ce problème, jusqu'ici peu étudié.

Dans les quelques données bibliographiques que j'ai pu relever, les auteurs rattachent les concentrations des bains aux caractéristiques morphologiques et mécaniques de la fibre. Il faut citer les travaux de NOGUCHI-TATSUYA (5) relatifs aux rayonnées de haut degré de polymérisation. Dans ceux de MATUMOTO (6), l'auteur montre que la coagulation est instantanée lorsque les bains contiennent de 8 à 30% d'acide sulfurique (entre 30 et 50°C.). L'addition de 15% d'Na₂ SO₄ aux bains contenant de 8 à 13%, ralentirait appréciablement la coagulation. Il constate également l'action du sulfate de zinc, favorable à l'arrangement micellaire. L'étude expérimentale de la vitesse de décomposition de la viscosse faite par INOUE (7) lui a permis de montrer que le rapport entre la qualité de cellulose régénérée en un temps donné et celle obtenue en fin de réaction, est proportionnel au carré du rayon du fil. D'autre part, les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles calculées à partir de la loi de FICK relative au phénomène de diffusion.

Il semble donc bien que la relation entre les propriétés de la fibre elle-même et celles des bains, n'ait pas été faite. J'ai pensé que la réponse au problème se trouvait dans le processus de régénération de la cellulose lui-même.

L'exposé de ce travail est divisé ainsi :

CHAPITRE I - PROPRIETES PHYSICOCHEMIQUES DES BAINS DE COAGULATION.

CHAPITRE II - DIFFUSION DES BAINS DE COAGULATION DANS LA VISCOSE.

CHAPITRE III - FILATURE DANS LES BAINS EXPERIMENTES.

CONCLUSIONS.

- C H A P I T R E I -

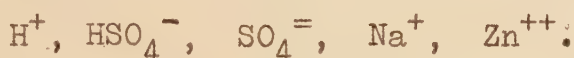
PROPRIETES PHYSICOCHEMIQUES
des BAINS de COAGULATION.

Cette étude a été entreprise dans l'espoir d'établir un lien entre le processus de régénération de la cellulose et les propriétés physico-chimiques des bains de coagulation. Dans ce but, j'ai déterminé :

- les conductibilités, densités, indices de réfraction, et tensions superficielles.

- l'équilibre ionique entre les différents constituants des bains, varie avec les concentrations relatives; il est un facteur important de la chimie des suspensions colloïdales. Son rôle ne peut donc être indifférent dans la coagulation.

Les bains sont des solutions aqueuses d'acide sulfurique, de sulfate de sodium et de sulfate de zinc. L'équilibre ionique s'établira donc entre :



L'équilibre de dissociation de l'acide sulfurique, et par conséquent la quantité d'ions H^+ et HSO_4^- doit être modifiée par l'addition de sels à ions communs : les sulfates. Dans ce cas, la dissociation rétrograde. L'effet de sel apparaissant pour les solutions concentrées, modifie le facteur d'activité, il se superposera au phénomène primaire.

L'étude théorique du système n'a pas été envisagée. Fastidieuse, sinon impossible pour un tel nombre d'ions en présence, elle se compliquerait du calcul des facteurs d'activité.

Il a semblé intéressant de prendre le problème expérimental sous l'angle de la détermination de conductibilités.

A - CONDUCTIBILITES

=====

Les conductibilités à 25°C et 45°C ont été déterminées pour des séries de solutions aqueuses de concentrations variables en H_2SO_4 et Na_2SO_4 . Dans tous les essais, la concentration en $ZnSO_4$ a été gardée constante et égale à 1%, sa conductibilité étant faible comparée à celle de H_2SO_4 et Na_2SO_4 . D'autre part, sa concentration dans le bain industriel est toujours très faible par rapport aux autres constituants. Il s'agit donc d'un système à quatre constituants.

Pour garder constant le nombre total de moles, on fixera:

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + n_4.$$

Lorsque le nombre de moles d'un des constituants n_1 varie, il en

est de même des trois autres. Les titres molaires $\frac{n_1}{N}$, $\frac{n_2}{N}$, $\frac{n_3}{N}$ de $H_2 SO_4$, $Na_2 SO_4$, $ZnSO_4$, sont petits vis-à-vis de $\frac{n_4}{N}$, titre molaire de l'eau, aussi au cours des variations de n_1 , les valeurs de n_2 , n_3 , n_4 resteront pratiquement constantes. J'ai constaté que l'approximation n'a que très peu d'influence sur la conductibilité, relativement à la précision de la mesure. Des séries de solutions ont été préparées de façon que l'un des titres molaires varie alors que les autres restent constants. L'acide sulfurique employé était un acide concentré titré; les sels étaient de pureté contrôlée.

Le conductomètre est un appareil à lampes, et la cellule du type classique porte un thermomètre, bien que les mesures soient effectuées dans un thermostat à air. Les électrodes étaient soigneusement platinées.

La constante de la cellule a été déterminée à l'aide d'une solution normale de K Cl à 18°C dont la conductibilité a été prise égale à 0,09885 mhos/cm²/cm (8). La valeur trouvée pour la constante est: 10,5. Entre chaque mesure la cellule était lavée trois fois à l'eau distillée, à l'acétone et à l'éther, puis séchée à l'étuve à 50°C.

La précision des mesures atteint 0,5%.

Les résultats sont portés dans le tableau I.

Sur le réseau des courbes obtenues en portant en ordonnées les conductibilités et en abscisses les titres molaires en $H_2 SO_4$ (fig. 1), on constate, à 25° C :

a - que pour un titre molaire donné d' $Na_2 SO_4$, la conductibilité croît en même temps que le titre en $H_2 SO_4$.

b) que les courbes présentent des points d'inflexion :

courbe 1	abscisse 0,0009	ordonnée 0,030
" 2	" 0,0076	" 0,150
" 3	" 0,0095	" 0,183
" 4	" 0,0118	" 0,201
" 5	" 0,0153	" 0,213

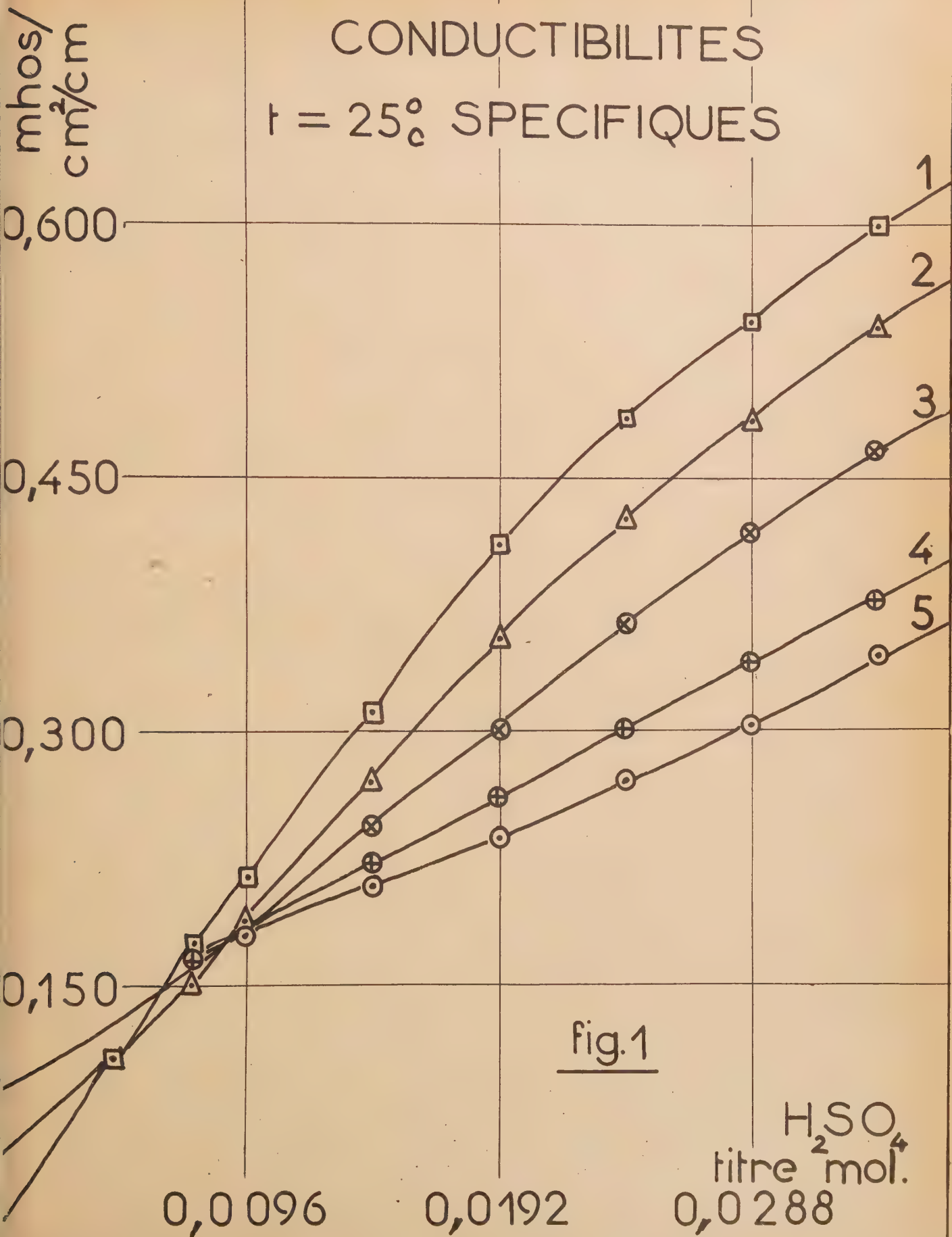


TABLEAU I

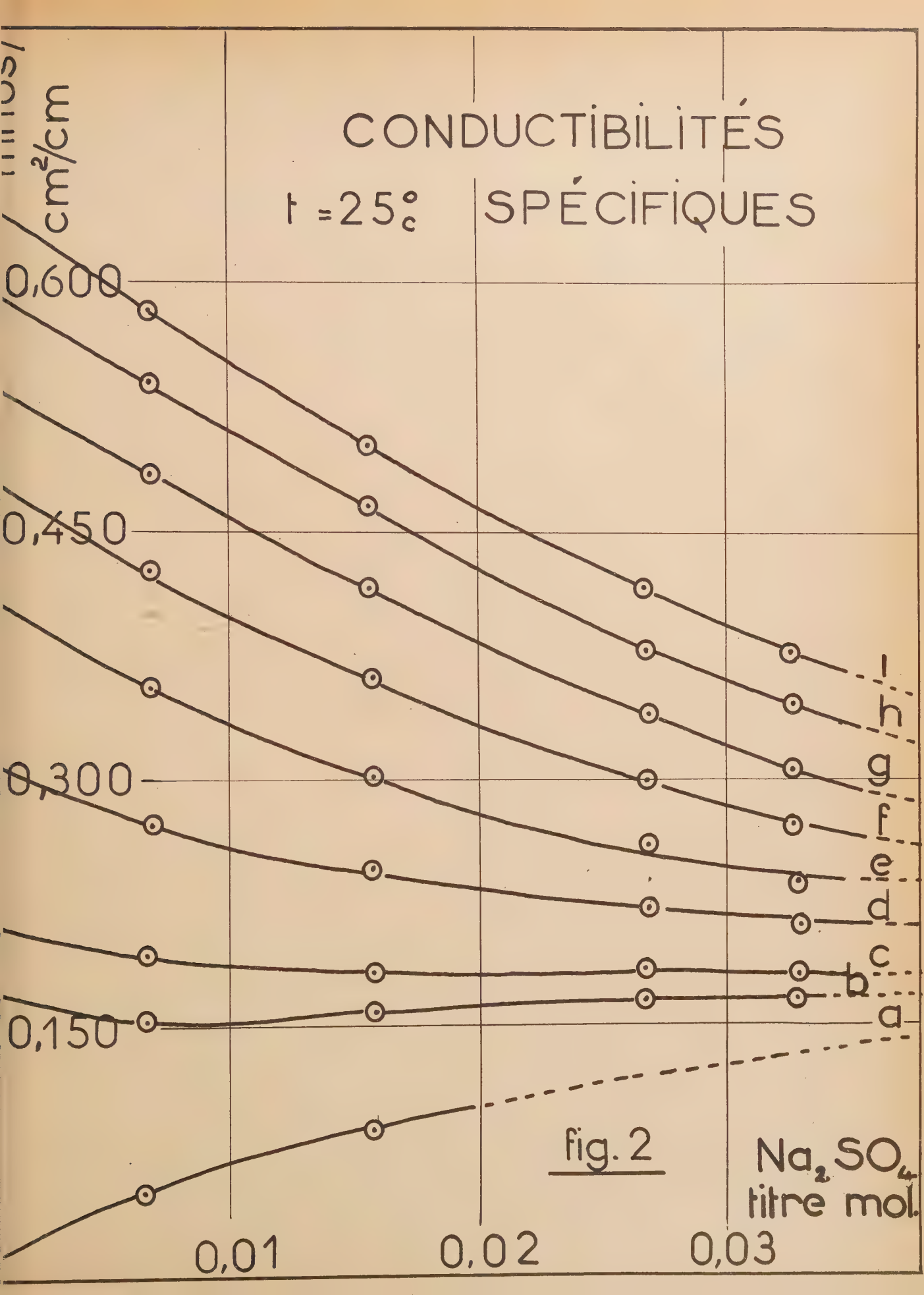
N°	Titres molaires (celui de ZnSO_4 est constant et égal à 0,0012)			Conductibilités		Coefficient de température
	H_2O	H_2SO_4	Na_2SO_4	25° C	45° C	
1	0,999	0	0	0,0067	0,0098	0,024
2	0,991	0,00765	0	0,174	0,203	0,0089
3	0,989	0,00965	"	0,214	0,250	0,0084
4	0,984	0,0143	"	0,313	0,375	0,0094
5	0,979	0,0192	"	0,410	0,483	0,0089
6	0,975	0,0239	"	0,484	0,572	0,0090
7	0,970	0,0287	"	0,542	0,661	0,0109
8	0,965	0,0335	"	0,599	0,728	0,0107
9	0,960	0,0383	"	0,645	0,792	0,0113
10	0,992	0	0,00657	0,050	0,071	0,021
11	0,985	0,00765	0,00651	0,153	0,170	0,0055
12	0,983	0,00965	0,00651	0,191	0,210	0,0050
13	0,978	0,0143	0,00648	0,271	0,309	0,0070
14	0,973	0,0192	0,00650	0,355	0,400	0,0063
15	0,969	0,0239	0,00641	0,426	0,496	0,0082
16	0,964	0,0287	0,00637	0,484	0,574	0,0093
17	0,960	0,0335	0,00635	0,540	0,644	0,0091
18	0,954	0,0383	0,00632	0,583	0,697	0,0093
19	0,983	0	0,0158	0,086	0,126	0,023
20	0,976	0,00765	0,0157	0,159	0,190	0,0092
21	0,974	0,00965	0,0157	0,181	0,212	0,00113
22	0,969	0,0143	0,0156	0,245	0,270	0,0051
23	0,964	0,0192	0,0155	0,300	0,342	0,0070
24	0,959	0,0239	0,0154	0,362	0,420	0,0080
25	0,955	0,0287	0,0153	0,415	0,479	0,0077
26	0,950	0,0335	0,0153	0,464	0,546	0,0086
27	0,945	0,0383	0,0152	0,501	0,602	0,0101

TABLEAU I (suite)

N°	Titres molaires (celui de ZnSO_4 est constant et égal à 0,0012)			Conductibilités		Coefficient de température
	H_2O	H_2SO_4	Na_2SO_4	25° C	45° C	
28	0,972	0.	0,0268	cristallisé	0,168	-
29	0,965	0,00750	0,0265	0,166	0,213	0,014
30	0,963	0,00965	0,0265	0,184 ^c	0,232 ^c	0,013
31	0,958	0,0143	0,0264	0,221 ^o	0,267 ^o	0,010
32	0,953	0,0192	0,0263	0,260 ^u	0,309 ^u	0,0094
33	0,949	0,0239	0,0262	0,300 ^r	0,351 ^r	0,0087
34	0,944	0,0287	0,0260	0,341 ^b	0,408 ^b	0,0098
35	0,940	0,0335	0,0259	0,378 ^e	0,460 ^e	0,0108
36	0,935	0,0383	0,0258	0,414 ⁴	0,490 ⁴	0,0092
37	0,966	0	0,0329	cristallisé	0,188	-
38	0,959	0,00750	0,0329	0,165	0,223	0,018
39	0,957	0,00965	0,0326	0,179	0,235	0,016
40	0,952	0,0143	0,0324	0,209 ^c	0,268 ^c	0,014
41	0,947	0,0192	0,0322	0,237 ^o	0,296 ^o	0,012
42	0,943	0,0239	0,0321	0,271 ^u	0,331 ^u	0,011
43	0,938	0,0287	0,0319	0,304 ^r	0,370 ^r	0,011
44	0,934	0,0335	0,0318	0,344 ^b	0,416 ^b	0,011
45	0,930	0,383	0,0317	0,375 ^e	0,459 ^e	0,011

c - que toutes les courbes convergent dans un domaine restreint de conductibilités et de titres en H_2SO_4 . Pour préciser cette région, on tracera le réseau des conductibilités en prenant, cette fois, pour abscisses, les titres de Na_2SO_4 (fig. 2). On constate alors que pour un titre molaire en H_2SO_4 supérieur à 0,0076 (valeur moyenne), la conductibilité diminue quand le titre en Na_2SO_4 augmente.

La variation est faible pour les valeurs voisines de 0,0076. Pour un titre inférieur à 0,0076, la conductibilité augmente avec le titre en Na_2SO_4 .



La dissociation de $H_2 SO_4$ rétrograde par addition d'un ion commun. Pour les faibles teneurs en $H_2 SO_4$, on constate que l'addition des ions $SO_4 =$ et Na^+ prend une influence prépondérante, la déconcentration en ions H^+ est faible.

Lorsque le titre en $Na_2 SO_4$ augmente la pente de la tangente en chaque point d'une courbe diminue.

L'influence de la température a été vérifiée, par comparaison des valeurs trouvées à $25^\circ C$ et à $45^\circ C$.

Comme à $25^\circ C$, les points expérimentaux se placent sur des courbes de même allure générale, en utilisant les mêmes coordonnées (fig. 3). L'élévation de température s'accompagne d'une augmentation de conductibilité. Les coefficients de température définis par la formule :

$$\frac{\chi_{45} - \chi_{25}}{\chi_{25} (45 - 25)} \quad \text{relatifs aux différents bains}$$

se trouvent dans le tableau I. Le coefficient de température varie de 0,024 à 0,0050.

Pour un titre donné d' $Na_2 SO_4$, il diminue d'abord très rapidement lorsque le titre en $H_2 SO_4$ augmente, passe par un minimum, puis croît ensuite très lentement.

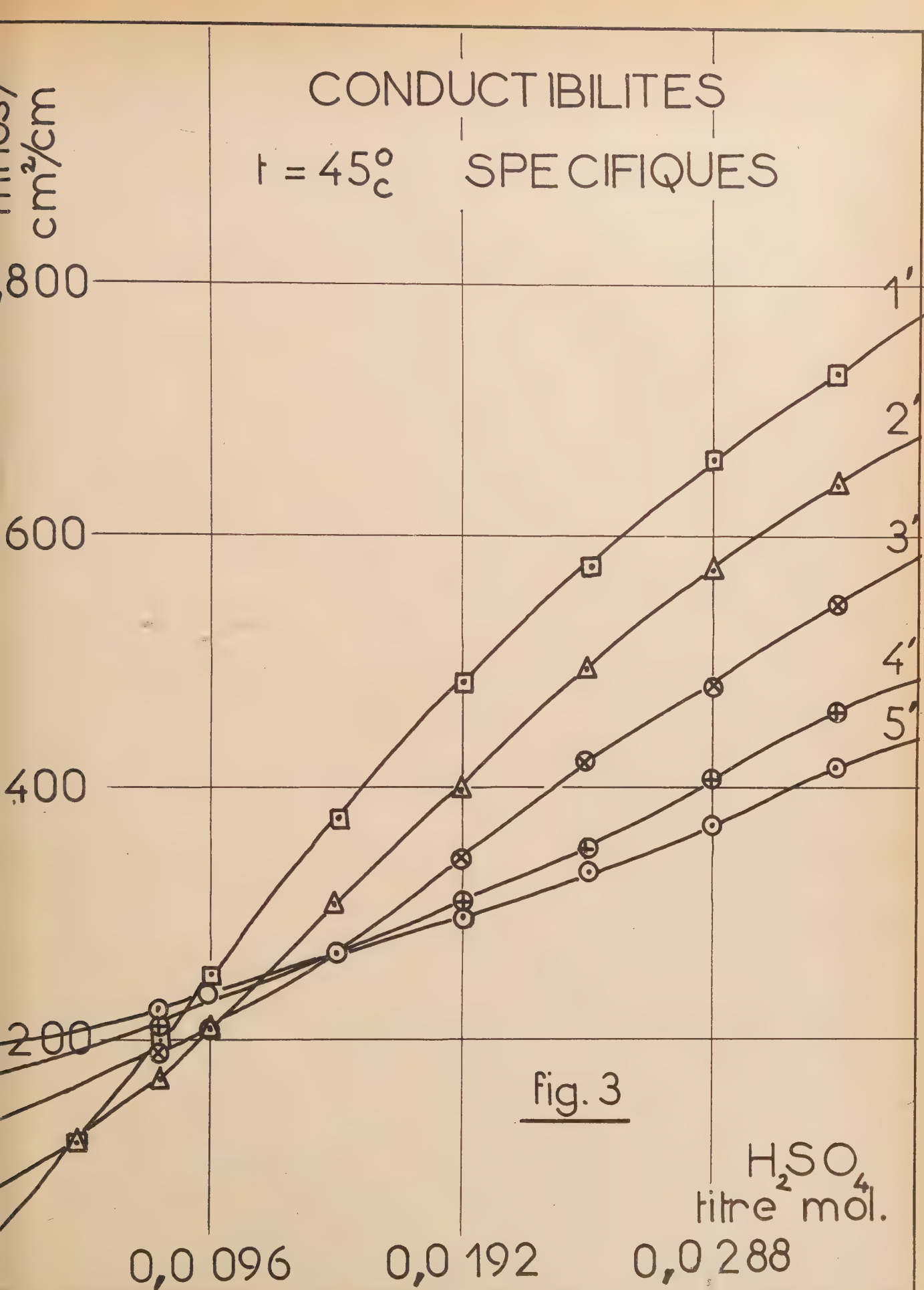
Les courbes de la fig. 3 présentent également des points d'inflexion :

courbe	1'	abscisse	0,0074	ordonnée	0,200
-	2'	-	0,0118	-	0,250
-	3'	-	0,0180	-	0,330
-	4'	-	0,0270	-	0,380
-	5'	-	0,0310	-	0,396

Elles convergent dans une région restreinte de conductibilités et de titres en $H_2 SO_4$, située au-dessus de celle obtenue à $25^\circ C$. Comme à $25^\circ C$, les conductibilités sont portées en fonction du titre en $Na_2 SO_4$ (fig. 4).

Pour un titre en $H_2 SO_4$ supérieur à 0,014 (valeur moyenne), la conductibilité varie en sens inverse du titre en $Na_2 SO_4$. La variation est faible pour les valeurs voisines de 0,014. Pour un titre en $H_2 SO_4$ inférieur à 0,014, la conductibilité augmente avec le titre en $Na_2 SO_4$. On remarque que la tangente en chaque point des courbes diminue plus rapidement qu'à $25^\circ C$ lorsque le titre en $Na_2 SO_4$ augmente (9).

Si l'on délimite, sur la fig. 4, le domaine des concentrations en acide et sel où, d'après MATUMOTO, la coagulation est ralenti par addition de $Na_2 SO_4$, on remarque qu'il correspond à un domaine où la variation de conductibilité avec le titre en $Na_2 SO_4$ est la plus faible.



mmhos/
cm²/cm

CONDUCTIBILITIES

$t = 45^{\circ}\text{C}$

SPECIFIQUES

0,800

0,600

0,400

0,200

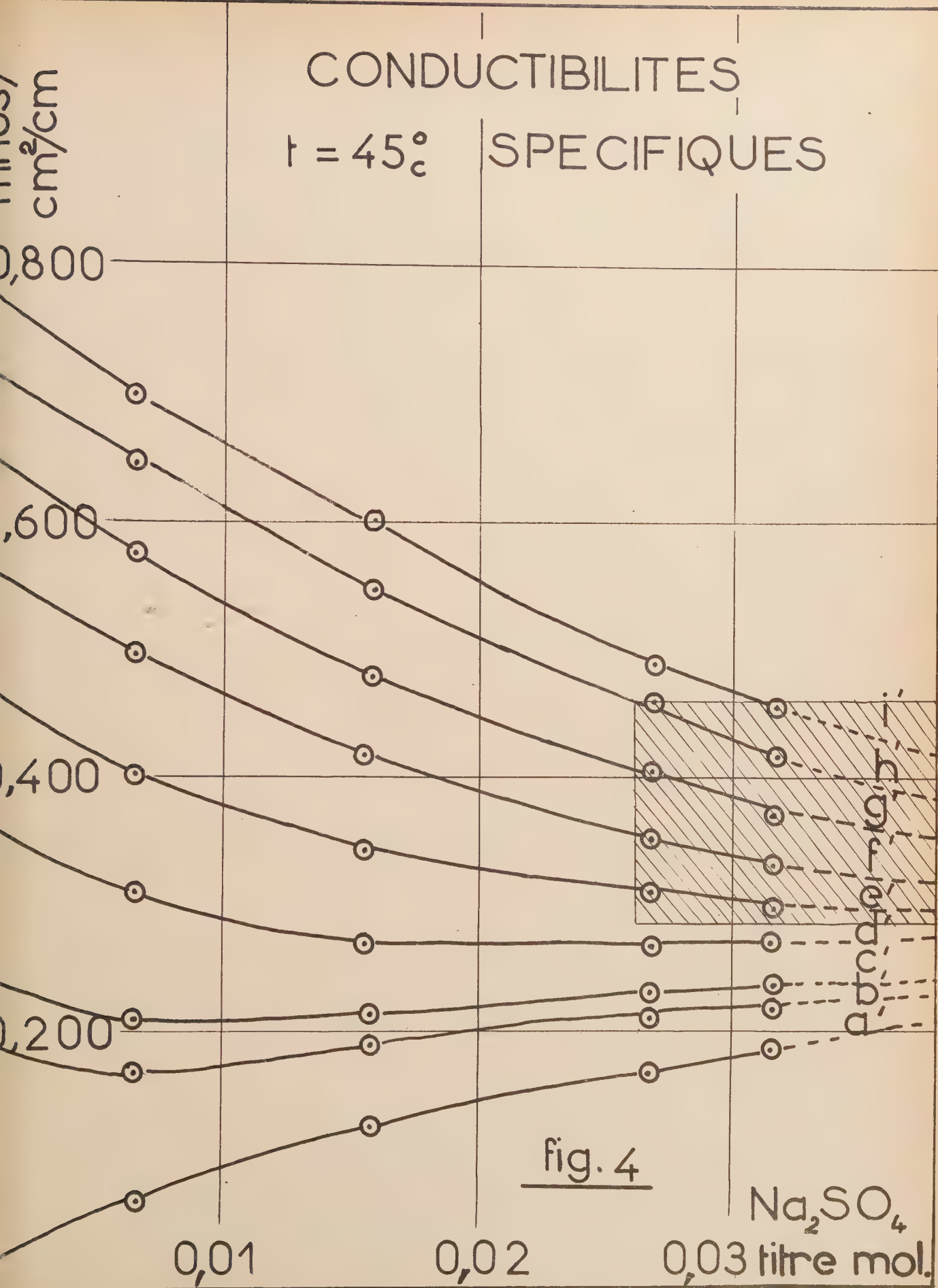
0,01

0,02

0,03 litre mol.

Na_2SO_4

fig. 4



B - DENSIMETRIE

=====

Grâce aux densités, il sera possible d'exprimer les concentrations en grammes aux litres, et de déterminer graphiquement la concentration en sels si l'on connaît la concentration en acide ou la conductibilité des solutions. On pourra trouver là une méthode d'analyse rapide des bains, si l'on a déterminé, au préalable, les densités d'un certain nombre de solutions.

Les mesures sont faites à 25°C en thermostat; on atteint ainsi une précision voisine du 1/1000. Les résultats obtenus avec les bains (numérotés dans le tableau I), sont portés dans le tableau II. La figure 5 représente la variation de la masse spécifique avec le titre en $H_2 SO_4$. Chaque courbe est donnée pour un titre molaire fixe en $Na_2 SO_4$, et $ZnSO_4$; aucune ne présente de particularité; la variation est sensiblement linéaire.

C - REFRACTOMETRIE

=====

La détermination des constantes physiques courantes se complète de celles des indices de réfraction. Ceux-ci ont été déterminés pour la raie D du Sodium à la température de 25°C.

L'appareil utilisé est un réfractomètre C.P.L., type Abbe. La stabilité de la température est assurée par de l'eau à 25°C, siphonnée d'un thermostat, et circulant autour des prismes.

L'erreur relative n'est jamais supérieure à 2/1000. L'indice de réfraction, comme pour les solutions d'électrolytes minéraux en général, varie peu avec les titres en $H_2 SO_4$ et $Na_2 SO_4$. L'appareil n'a pas une précision suffisante pour révéler de faibles perturbations possibles.

On trouve sur la figure 6 les courbes obtenues en portant les indices de réfraction en fonction du titre molaire en $H_2 SO_4$ (Tableau II). La variation d'indice en fonction du titre molaire en $H_2 SO_4$ est d'autant plus faible que le titre en $Na_2 SO_4$ est plus élevé. Un résultat analogue a été obtenu pour les conductibilités.

D - TENSIONS SUPERFICIELLES

=====

On peut penser que la tension interfaciale qui s'exerce dès la sortie de la filière, entre la visqueuse et le bain, condi-

ρ
 DENSITÉS
 $t = 25^{\circ}$

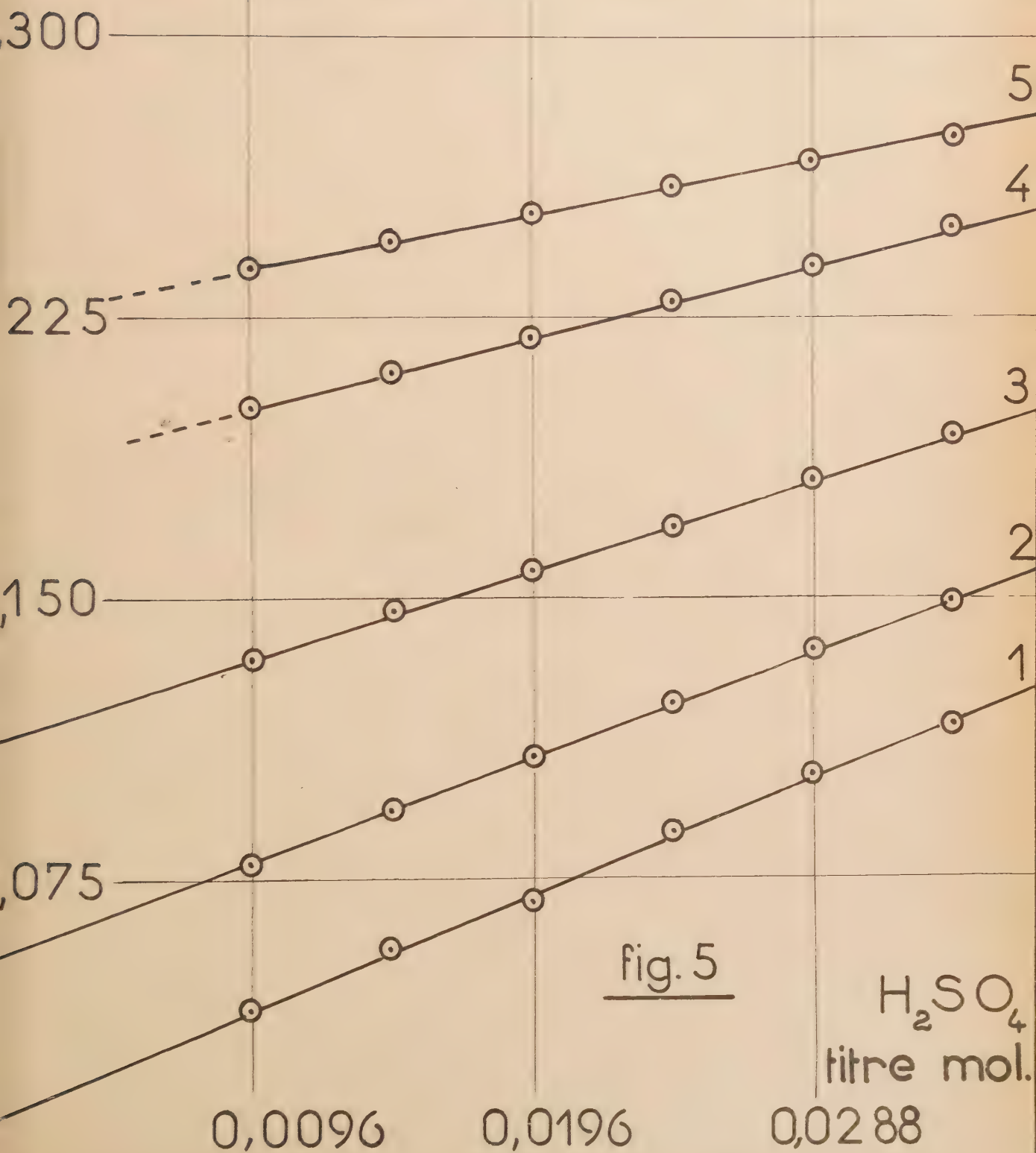


fig. 5

H_2SO_4
 titre mol.

n_D^A

INDICES de
REFRACTION
 $t = 25^\circ C$

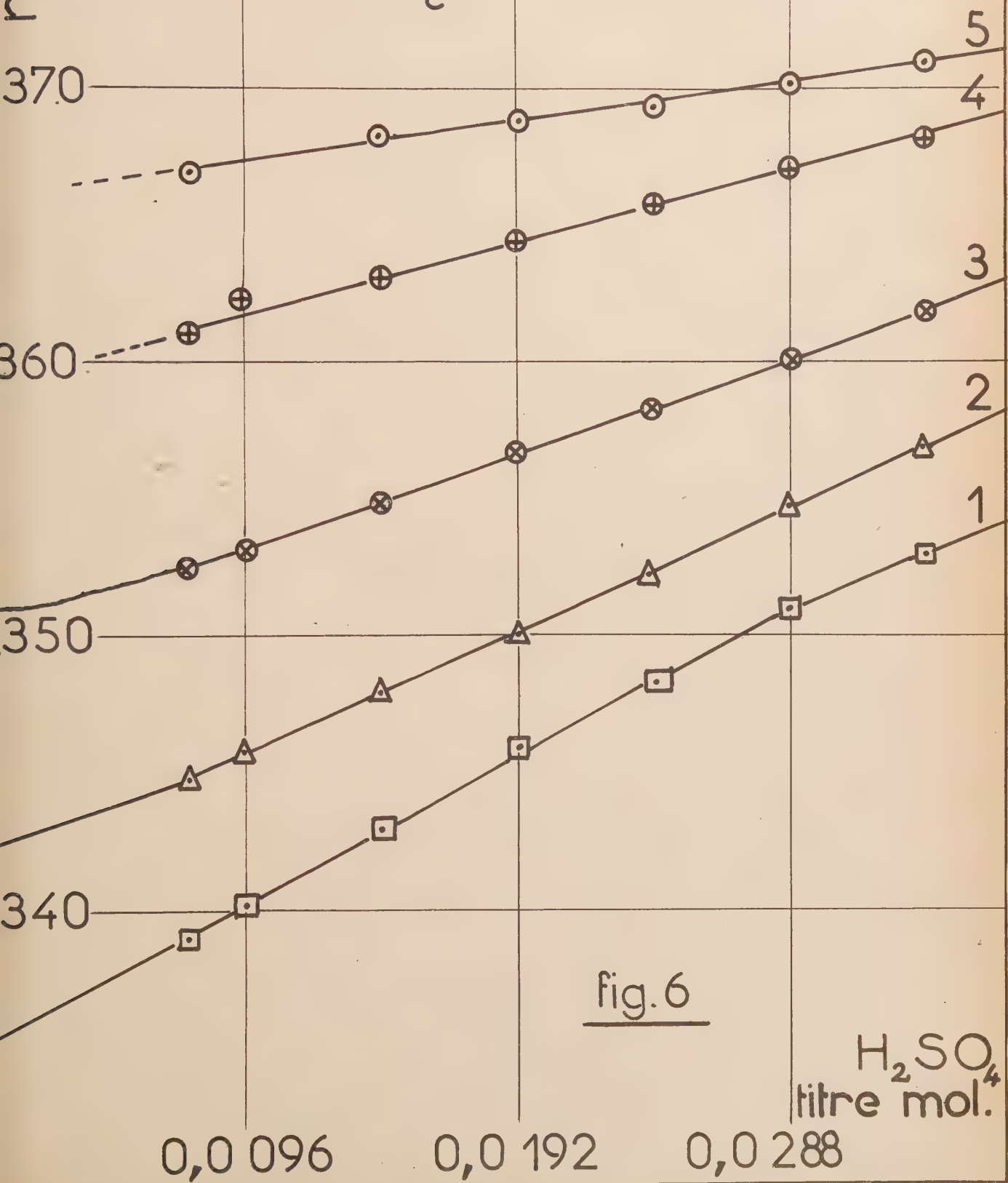


fig. 6

H_2SO_4
litre mol.

tionne la forme de la section transversale du fil; malheureusement cette grandeur est inaccessible à la mesure, puisque la régénération à l'interface viscosse-bain est très rapide. Elle n'est pas indépendante des tensions superficielles respectives de la viscosse et du bain.

La méthode de mesure par arrachement utilise un tensiomètre manuel Lecomte du Nouy. L'erreur relative commise est de l'ordre de 4/1000. La tension superficielle de la viscosse est voisine de 55 dynes/cm, sa grande viscosité diminue notablement la précision; celles des bains déterminées à 25°C sont portées dans le tableau II.

TABLEAU II

Numéros	Densités d_4^{25}	Indices n_D^{25}	χ 25° C
1	1,009 ⁴	1,335 ⁰	72,2
2	-	1,339 ⁰	
3	1,040 ⁵	1,340 ¹	73,2
4	1,056 ¹	1,342 ⁹	
5	1,073 ³	1,345 ⁹	73,2
6	1,087 ²	1,348 ²	
7	1,102 ⁸	1,351 ⁰	73,5
8	1,115 ⁵	1,352 ⁹	
9	1,129 ⁷	1,355 ⁰	73,9
10	1,053 ²	1,342 ¹	73,2
11	-	1,344 ⁸	
12	1,079 ⁴	1,345 ⁸	73,9
13	1,093 ³	1,347 ⁹	
14	1,107 ⁷	1,350 ⁰	73,9
15	1,121 ⁵	1,352 ³	
16	1,136 ²	1,354 ⁹	74,8
17	1,149 ⁰	1,356 ⁹	
18	1,162 ⁸	1,359 ⁰	74,8

TABLEAU II (suite)

Numéros	Densités d_4^{25}	Indices n_D^{25}	γ 25° C
19	1,111 ⁹	1,351 ⁰	75,3
20	-	1,352 ⁵	
21	1,133 ⁷	1,353 ²	75,3
22	1,144 ⁰	1,354 ⁷	
23	1,157 ²	1,356 ⁷	75,3
24	1,168 ²	1,358 ²	
25	1,181 ³	1,360 ⁰	75,5
26	1,193 ⁴	1,361 ⁸	
27	1,204 ⁸	1,363 ⁹	75,3
28	cristallisé	cristallisé	76,0
29	-	1,361 ⁰ ?	
30	1,200 ⁹	1,362 ³	76,1
31	1,210 ⁰	1,363 ²	
32	1,219 ⁷	1,364 ⁴	76,1
33	1,229 ⁴	1,365 ⁸	
34	1,238 ⁹	1,367 ⁰	76,3
35	1,249 ⁴	1,368 ²	
36	1,257 ⁷	1,369 ⁹	76,6
37	cristallisé	cristallisé	77,9
38	-	1,366 ⁹	
39	1,237 ⁷	-	78,3
40	1,245 ⁵	1,368 ²	
41	1,252 ⁴	1,368 ⁷	78,7
42	1,259 ⁹	1,369 ²	
43	1,266 ⁷	1,370 ¹	78,7
44	1,273 ²	1,370 ⁹	
45	1,283 ⁴	1,371 ⁹	78,7

- C H A P I T R E I I -
=====

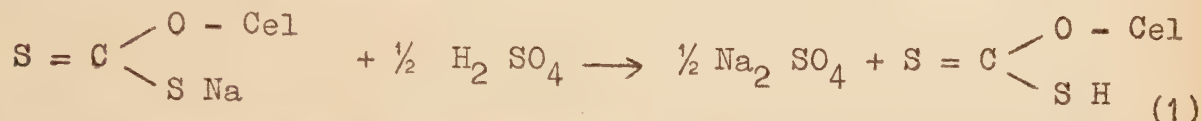
DIFFUSION des BAINS de COAGULATION
dans la VISCOSE

La régénération de la cellulose à partir de la viscose, par action d'une solution aqueuse acide, se rattache à 3 phénomènes principaux.

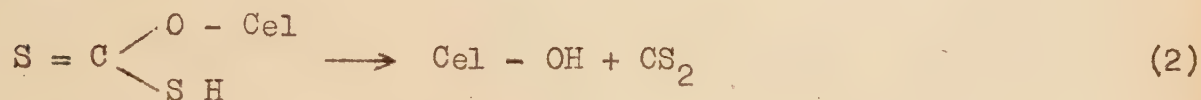
a) Chimiques.

La réaction principale ne met en jeu que l'acide sulfurique.

Les deux réactions conduisant du xanthogénate à la cellulose sont les suivantes :



réaction qui libère l'acide xanthogénique de son sel, suivie de sa décomposition :



La réaction (1) est immédiate. La vitesse de la réaction (2) est mesurable. Le sulfate de sodium affecte très peu la vitesse d'ensemble des réactions, tandis que le sulfate de zinc la diminue notablement. Il se formerait un xanthogénate de zinc intermédiaire d'une stabilité supérieure à celle du xanthogénate alcalin (10) (11).

Des réactions secondaires accompagnent les deux précédentes; elles concernent la soude libre, les composés sulfurés (sulfures, polysulfures, thiocarbonates, formés lors de la préparation de la viscose par réaction du sulfure de carbone sur la soude et durant le mûrissement.

b) Colloïdaux.

La viscose est une dispersion colloïdale de xanthogénate de cellulose dans une solution de soude. Il sera donc nécessaire de ne pas négliger les facteurs susceptibles de modifier l'état colloïdal; par exemple les électrolytes et la température qui sont des agents de floculation et de gélification. Les bains de coagulation étaient des solutions concentrées d'électrolytes forts. La régénération se fera dans une couche plus ou moins gélifiée de xanthate; le stade de la gélification dépendra donc de la température et des concentrations des différents constituants du bain.

c) Osmotiques.

La pression osmotique du bain est supérieure à celle de la viscose, une migration des molécules d'eau de la viscose vers

le bain tendra à rééquilibrer les pressions; d'une façon analogue à la synérèse, le sol se transformera en gel : la viscosse en xanthate gélifié.

Pour se représenter le phénomène, on peut imaginer une paroi perméable au bain qui le séparerait de la viscosse. A une température donnée, la pression osmotique de la viscosse est constante; celle des bains dépendra de la concentration totale en acide et sels.

En cours de filature industrielle, la viscosse traverse une filière dont les trous ont un diamètre extrêmement petit. La fibre de cellulose est donc régénérée en un temps très court, difficilement mesurable; ses dimensions sont très réduites et sa section n'est pas circulaire.

J'ai essayé d'employer une méthode statique, qui m'a permis non seulement d'augmenter les dimensions, mais également les temps de régénération de la cellulose. Désireux de suivre cette régénération en fonction du temps, j'ai employé un cylindre de viscosse de grand diamètre (15 mm). La cellulose est régénérée sous la forme d'une couronne circulaire régulière. La limite entre la cellulose et le gel de xanthate qui y adhère, est facilement repérée grâce à une nette différence de couleur (blanc-jaune).

A - METHODE EXPERIMENTALE

=====

La viscosse liquide ne peut à elle-même se servir de support; aussi pour permettre l'emploi de la méthode statique, j'ai dû la placer dans un récipient perméable aux constituants du bain. Ce sera un sac cylindrique de cellulose fraîchement régénérée. La viscosse et le bain employés pour la préparation du sac sont identiques à ceux qui serviront en cours de mesure.

Pour obtenir ce sac, on plonge dans la viscosse à la température ambiante, un tube à essai sec et propre de 15 mm de diamètre; on le retire lentement, et laisse la viscosse égoutter durant 15 minutes. La couche mince qui le recouvre est alors à peu près régulière. Il est ensuite plongé dans le bain à étudier, placé en thermostat. Lorsque la cellulose est régénérée, le tube et la membrane qui y adhère sont retirés du bain; par lavage à l'eau courante, la membrane se détache facilement du tube. Elle est rincée et maintenue dans l'eau distillée.

Les membranes ainsi obtenues ont une longueur de 8 à 10 cm, l'épaisseur de la partie médiane est régulière, environ 0,15 mm. Six ou huit membranes sont préparées pour chaque bain.

Les épaisseurs de la couronne de cellulose régénérée ne doivent pas être supérieures à 2 mm; aussi ai-je choisi des temps d'immersion tels, qu'en divisant le plus grand d'entre eux en 4 ou 5 parties égales, il correspond à cette épaisseur maximum. Le sac est séché entre 2 feuilles de papier filtre pour éliminer l'eau qui se trouve en surface. Il est ensuite enfilé sur un tube de verre de 15 mm de diamètre, légèrement effilé pour faciliter l'introduction. La gaine enfilée est séchée en y promenant une petite flamme. L'évaporation de l'eau provoque une contraction de la membrane qui adhère ainsi fortement au tube. Le sac est rempli de viscosse jusqu'au niveau inférieur du tube, puis il est bouché, la légère pression résultante empêche le décollement de la membrane dû à la contraction. L'ensemble est abandonné dix minutes pour favoriser l'adhérence de la viscosse au sac.

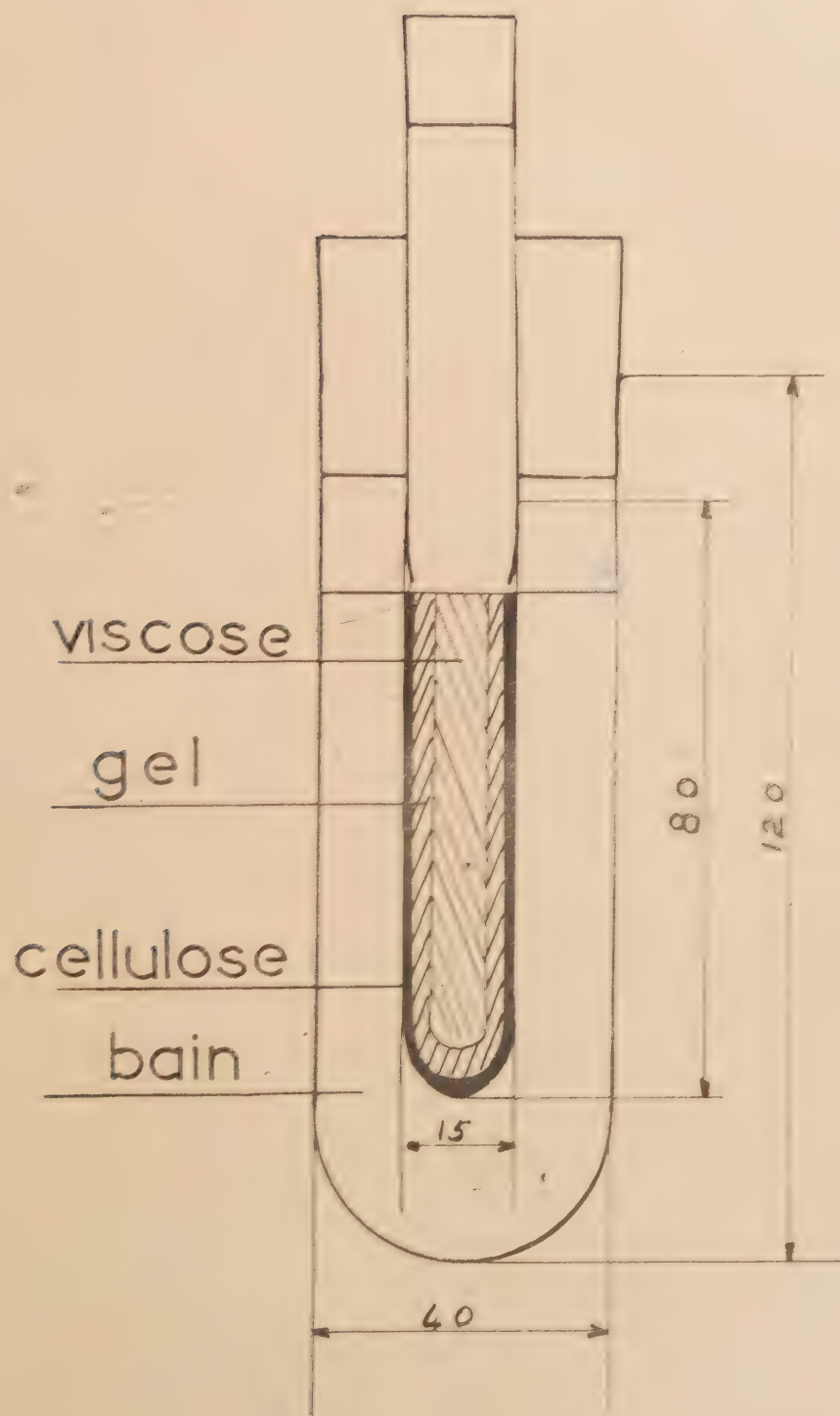
La quantité de bain employée doit être telle que les variations de concentrations en cours de coagulation soient négligeables. On plonge le sac et son contenu dans 100 cc de solution, le tout dans un thermostat à air (voir fig. 7).

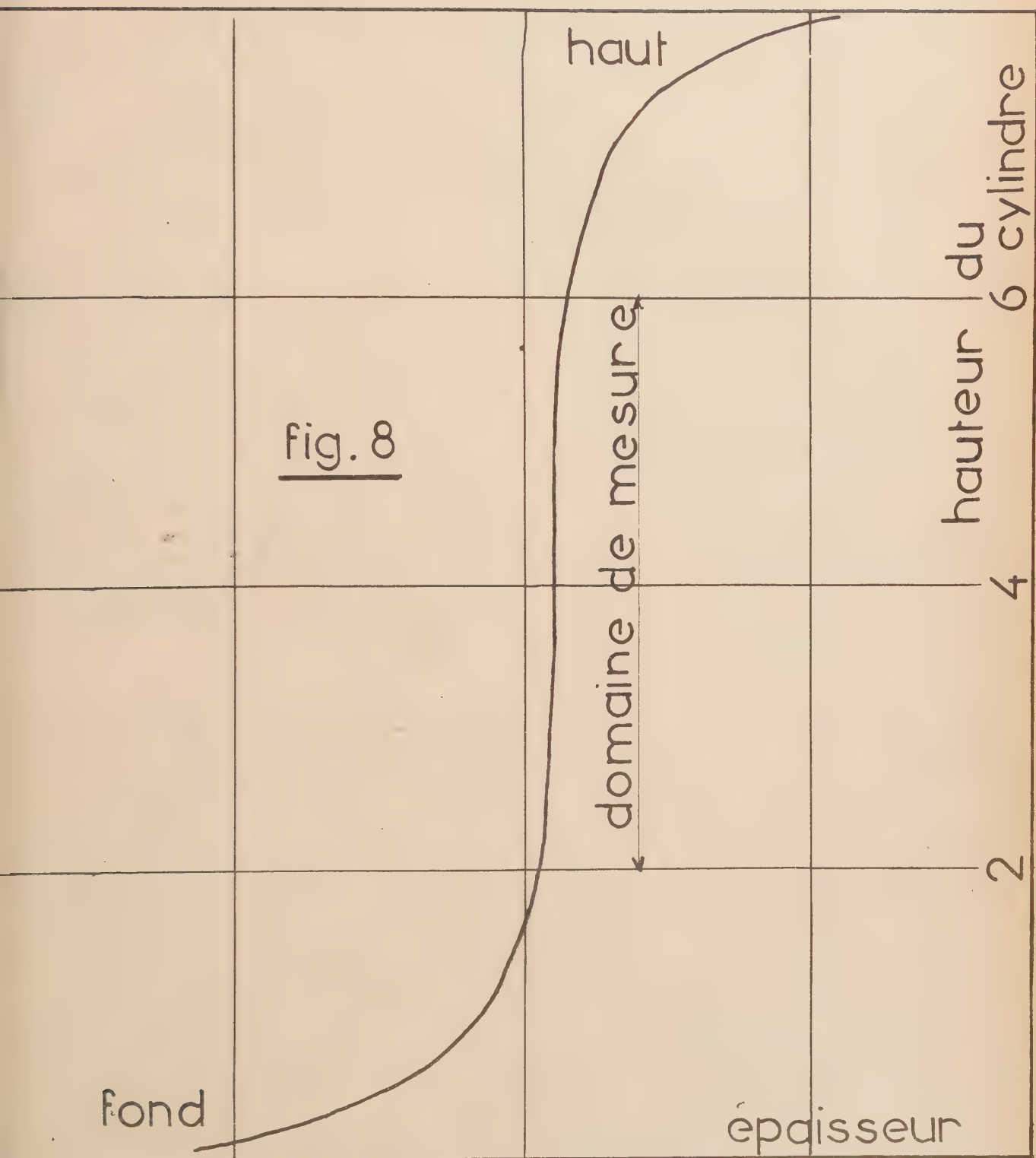
Durant la régénération, le bain est périodiquement agité pour garder la concentration initiale au voisinage de la paroi. Les temps d'immersion sont choisis en fonction des épaisseurs de cellulose régénérée. Le sac retiré du bain est passé sous l'eau courante, séché extérieurement avec du papier filtre, puis abandonné 5, 10, 20' pour laisser la régénération se terminer.

Le sac est ensuite détaché du tube et la viscosse éliminée. L'épaisseur de la couronne n'est pas constante sur toute la hauteur du cylindre : elle est très faible dans la partie haute, se maintient sensiblement constante dans la partie médiane, puis croît très rapidement vers le fond (fig. 8). La première et la dernière parties sont supprimées.

On tronçonne la partie médiane en 4 sections régulièrement espacées; 16 mesures d'épaisseurs sont effectuées sous l'objectif d'un microscope à faible grossissement; on vérifie alors que la coagulation ne se poursuit plus. La moyenne de ces 16 mesures constitue l'épaisseur e_1 correspondant à un temps d'immersion t_1 . L'erreur relative sur e_1 est toujours inférieure à 5%. Pour trois autres temps d'immersion t_2, t_3, t_4 , on obtient les valeurs e_2, e_3, e_4 . En portant en ordonnées les épaisseurs et en abscisses les temps, la courbe représentative est une droite.

fig. 7





B - INTERPRETATION DE LA METHODE

=====

Après un temps t , le cylindre est retiré du bain.

Les ions ont diffusé dans la viscosse; parmi ceux-ci, les ions H^+ et SO_4H^- ont régénéré la cellulose sous forme d'un manchon cylindrique d'épaisseur e' . Immédiatement après la sortie du bain, il reste dans le manchon de cellulose des ions acides. La régénération se poursuit jusqu'à épuisement de ces ions. Le manchon prend l'épaisseur $e > e'$.

L'évaluation de e donne une mesure relative de la quantité d'ions acides qui ont diffusé durant le temps d'immersion t , puisque les réactions de régénération (1) et (2) sont complètes. Ceci n'est rigoureusement vrai que si les dimensions du cylindre diamètre extérieur et hauteur restent constantes. Il n'en est pas ainsi. En cours de coagulation, il se produit une contraction réduisant le diamètre extérieur du cylindre. Les comparaisons devront alors se faire entre les surfaces des couronnes, en tenant compte de cette contraction.

La quantité d'ions acides diffusés durant un temps donné est proportionnelle à la quantité de cellulose régénérée.

$$Q = k_1 \frac{V}{g} \quad (I) \quad Q = k_2 SH (H \neq Cte) \quad Q = k_3 S \quad (II)$$

d densité de la cellulose = Cte

h hauteur du cylindre

S surface de la couronne

g gonflement

V volume de cellulose gonflée

$\frac{V}{g}$ volume de cellulose sèche.

$$S = \pi (D_e - e^2) \quad (III)$$

D diamètre extérieur du cylindre

e épaisseur de la couronne.

Par suite de la contraction, le diamètre du cylindre diminue linéairement avec le temps.

$$D = D_i - at \quad (IV) \quad D_i = \text{diamètre initial}, \quad a = Cte$$

Les données expérimentales montrent que les épaisseurs croissent linéairement avec le temps, ce qui permet d'écrire (IV) sous la forme :

$$D = D_i - be \quad (b = \text{Cte})$$

et l'équation (III) sous la forme :

$$S = \pi [(D_i - be) e - e^2] = \pi [D_i e - (b + 1) e^2] \quad (V)$$

J'ai essayé d'évaluer la diminution du diamètre en cours de coagulation avec 15 bains différents; j'ai pu faire deux remarques intéressantes :

La contraction est pratiquement indépendante de la constitution des bains employés. Elle est assez faible, la couche de cellulose régénérée étant relativement petite vis-à-vis du diamètre extérieur du cylindre.

La réduction de diamètre est approximativement égale à l'épaisseur :

$$D = D_i - e$$

ce qui conduit à : $b = 1$

et la formule (V) devient :

$$S = 3,14 (15e - 2e^2) \quad (VI)$$

En dehors de la contraction due à la transformation du xanthate en cellulose, il est nécessaire de se poser le problème du gonflement de la cellulose elle-même dans les bains, phénomène qui, à lui seul, peut encore modifier le diamètre et fausser la valeur des résultats acquis.

Lorsque l'échantillon est soumis à la mesure, la cellulose régénérée ne contient plus d'ions acides. Mais elle retient encore une solution des ions $\text{SO}_4^{=}$, Na^+ , ZN^{++} , dont les concentrations sont différentes suivant les bains. Ces variations de concentrations peuvent être la cause de gonflements différents, aussi ai-je entrepris de déterminer le gonflement sur l'échantillon, tel qu'il est soumis à la mesure d'épaisseur.

La paroi cellulosique est pesée dans l'air, puis dans le benzène. Elle est maintenue par un fil mince attaché au fléau d'une balance hydrostatique. Le benzène ne diffuse pas au cours de la pesée (12). On a ainsi son poids p et son volume v .

L'échantillon est ensuite débarrassé des sels par ébullition prolongée et renouvelée dans l'eau distillée, jusqu'à ce

que la dernière eau d'extraction ne donne plus de précipité avec BaCl_2 . Puis, il est séché à l'étuve à 110°C pendant 48 heures et pesé à poids constant. Soit p' le poids ainsi obtenu. Il est ensuite calciné pour évaluer le résidu minéral ayant pu échapper au lavage, soit p'' .

Le poids de cellulose sèche est :

$$P_1 = p' - p''.$$

Le volume de cellulose sèche :

$$V_1 = \frac{P_1}{d}.$$

d étant la densité de la cellulose régénérée isotrope prise égale à 1,52 (13).

Le gonflement g est :

$$g = \frac{V}{V_1}$$

Le pourcentage de cellulose dans le modèle gonflé :

$$\frac{P_1}{p} \times 100$$

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau III. Il convient de ne pas donner une trop grande valeur partielle à ces résultats et à ne les considérer que dans leur ensemble. Des causes d'erreurs incontrôlables peuvent apparaître, telles que la présence de bulles, provoquées par le dégagement de SH_2 lors de la coagulation. Pour chaque série de mesures, lorsque les concentrations en sulfate de soude et sulfate de zinc du bain sont constantes, les variations de g et du pourcentage de cellulose sont faibles, on n'a pas tenu compte des écarts observés.

TABLEAU III

Composition du bain			g	% cellulose
H_2SO_4	Na_2SO_4	ZnSO_4		
5 %	0 %	1 %	12,4	11,3
10	"	"	-	-
15	"	"	12,3	11,0
20	"	"	12,2	10,9

TABLEAU III (suite)

Composition du bain			g	% cellulose
H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	ZnSO ₄		
5 %	5 %	1 %	11,8	11,5
10	"	"	12	11,0
15	"	"	11,3	11,7
20	"	"	11,9	11,3
5	10	1	11,7	11,3
10	"	"	11,6	11,3
15	"	"	11,8	11,1
20	"	"	11,3	11,4
5	20	1	-	-
10	"	"	11,0	11,7
15	"	"	11,0	11,6
20	"	"	11,0	11,5
10	0	3,5	11,4	12
10	"	10	11,1	11,7

En tenant compte des diverses observations précédentes, il devient possible de calculer les surfaces correspondant à chaque épaisseur à partir de la formule IV. La surface déterminée expérimentalement à l'aide de e est une fonction linéaire du temps d'immersion. La pente de la droite représentative ne dépend que de la température et des concentrations relatives des bains. Exprimée en mm²/minute, elle constitue une mesure relative de la quantité d'ions acides diffusés durant l'unité de temps. A une température donnée, elle est caractéristique de chaque bain. On l'appellera "vitesse de coagulation".

Des déterminations identiques ont été tentées sur la couche de xanthate gélifié, intérieure et concentrique à la couche de cellulose régénérée. Dans ce cas, il est difficile de définir une limite nette entre le gel jaune et la couche de viscosité de même couleur qui adhère. Les mesures sont peu reproductibles.

Lorsque la coagulation se poursuit en dehors du bain, l'épaisseur de la couche de cellulose tend vers une limite au bout d'un temps variable suivant l'épaisseur initiale et suivant les bains (fig. 9); la couche de xanthate gélifié croît également, mais n'atteint pas de limite bien définie.

Des mesures comparatives sont rendues ainsi presque impossibles. Dans les résultats expérimentaux, j'ai donné un exemple pour un bain où la coagulation est pratiquement terminée après l'émersion.

C - RESULTATS

=====

1 - Couche de xanthate gélifié.

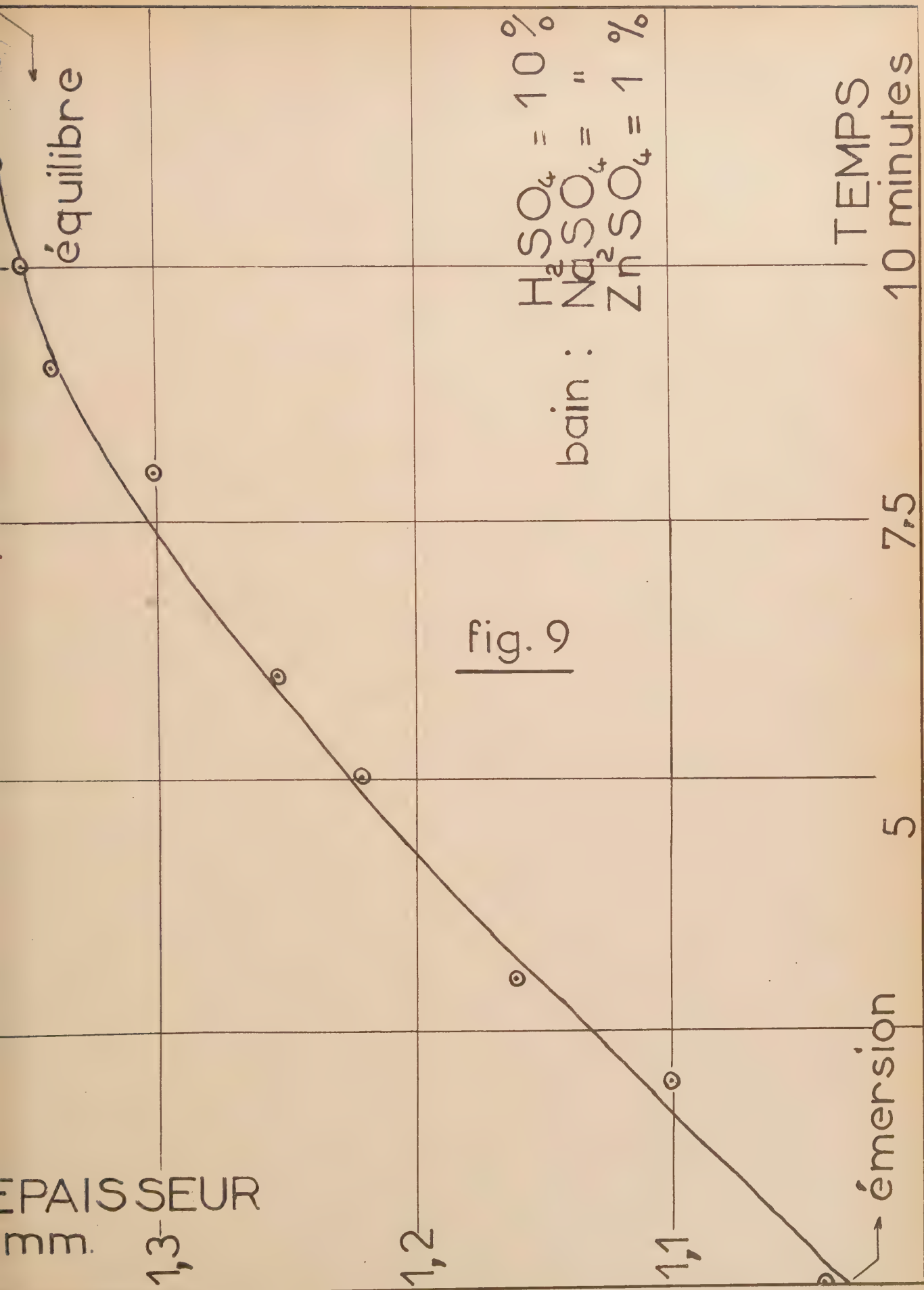
Comme il est indiqué ci-dessus, les mesures effectuées sur la couche gélifiée de viscosité ne sont qu'approximatives. Je n'ai donc cherché les résultats qu'à propos d'un seul bain.



L'examen microscopique a montré que, dans ce cas, la coagulation est pratiquement terminée dès la sortie du bain.

La couronne de gel retient par adhérence une certaine quantité de viscosité qui ne s'écoule pas d'elle-même. Elle est raclée avec précaution à l'aide d'un agitateur cylindrique. L'épaisseur en millimètres de la couche gélifiée est portée en ordonnées, les temps en abscisses (fig. 10), (courbe a). Par comparaison et sur la même figure, l'épaisseur de la couche de cellulose correspondante est également portée en ordonnées et les temps en abscisses (courbe b).

Il faut remarquer qu'à l'inverse de la couche de cellulose régénérée, l'accroissement de l'épaisseur n'est pas une fonction linéaire du temps. Jusqu'à 32', l'épaisseur de la couche de xanthate est supérieure à celle de la couche de cellulose. En traçant, sur la courbe "a", la tangente parallèle à la droite b, on définit le point A d'abscisse S'. Jusqu'à ce point, l'épaisseur de la couche de xanthate gélifié croît plus vite que celle de la cellulose régénérée. C'est l'inverse lorsqu'on dépasse ce temps.



EPAISSEUR

mm.



couche cellulose
xanthate gel.

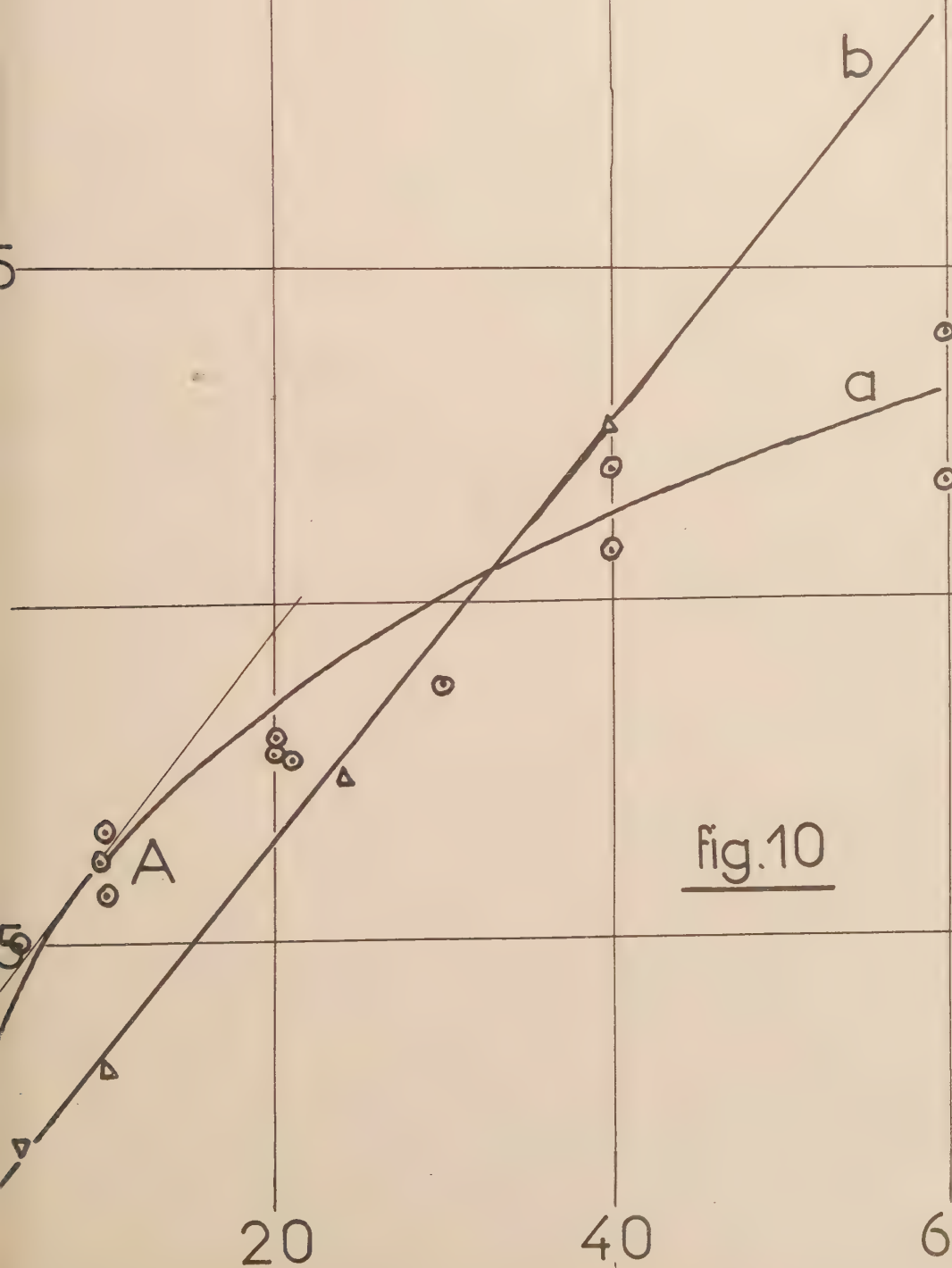


fig.10

TEMPS
minutes

Sans avoir pu reproduire systématiquement cet essai pour d'autres bains, j'ai cependant remarqué qualitativement, au cours des mesures propres à la cellulose régénérée, que le rapport eg/ec (eg = épaisseur du gel, ec = épaisseur de la cellulose) augmente avec la concentration totale du bain.

2 - Couche de cellulose régénérée.

L'influence des trois facteurs suivants a été examinée:

- Concentrations en $H_2 SO_4$ et $Na_2 SO_4$; quelques essais ont porté sur la concentration de $Zn SO_4$.
- Température. Deux séries de mesures ont été faites à 25 et 45°C.
- Mûrissement de la viscosé.

a - Influence de la température et des concentrations en $H_2 SO_4$ et $Na_2 SO_4$ sur la vitesse de coagulation.

A 25° C : j'ai déterminé la surface de la couronne de cellulose en fonction du temps, pour trois séries de 5 bains de concentrations respectives en $Na_2 SO_4$: 0, 10 et 20%. Dans chaque série, la concentration de l'acide sulfurique est prise égale à 2,5; 5; 10; 15 et 20%.

A 45° C : 2 séries supplémentaires de 5 bains ont été étudiées dont les concentrations en $Na_2 SO_4$ sont 5 et 30%.

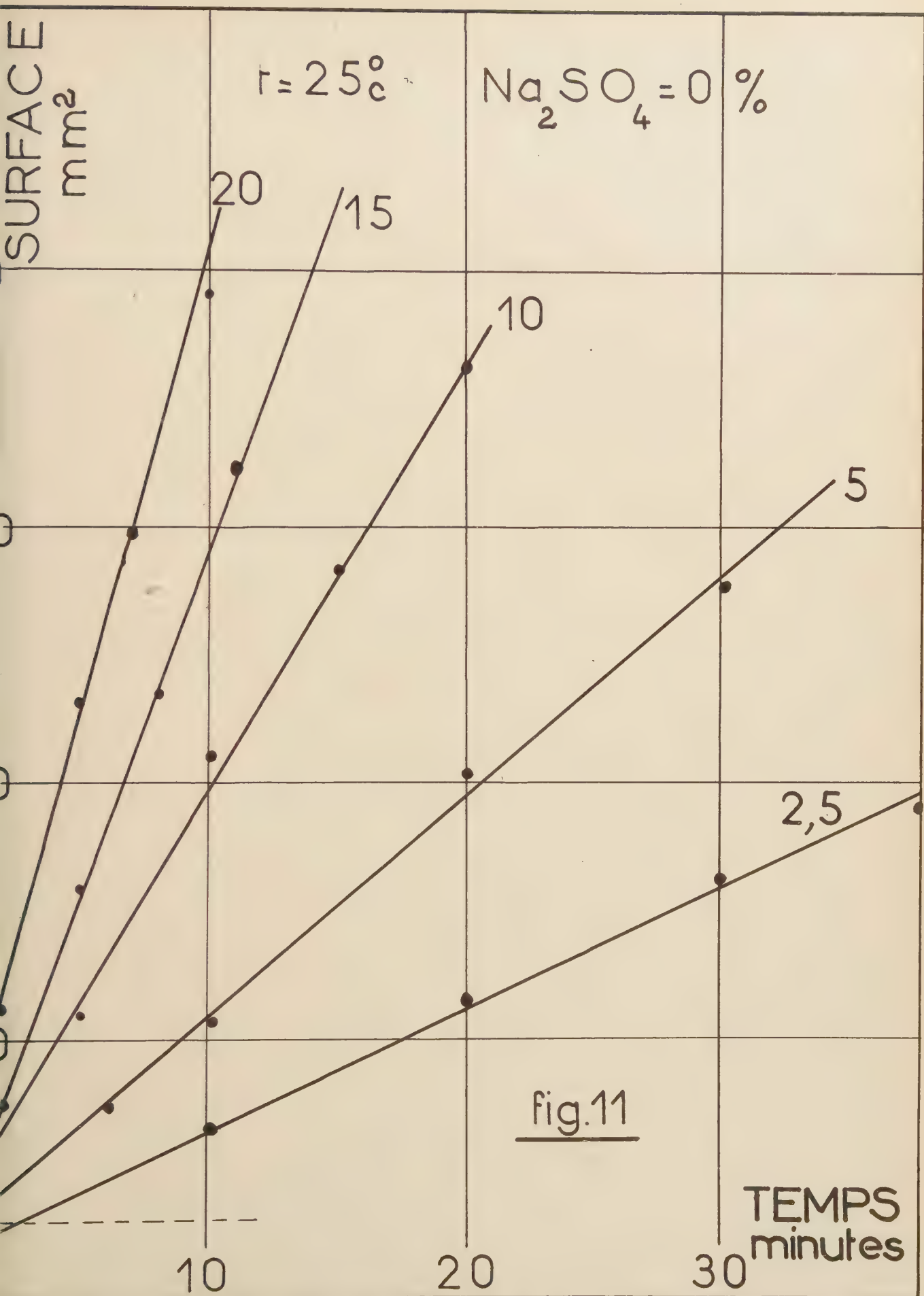
Graphiquement, la variation de la surface de la couronne avec le temps, se traduit par une droite. Toutes celles correspondant à une même concentration en $Na_2 SO_4$ sont groupées sur la même figure; à chaque droite correspond une concentration en acide différente.

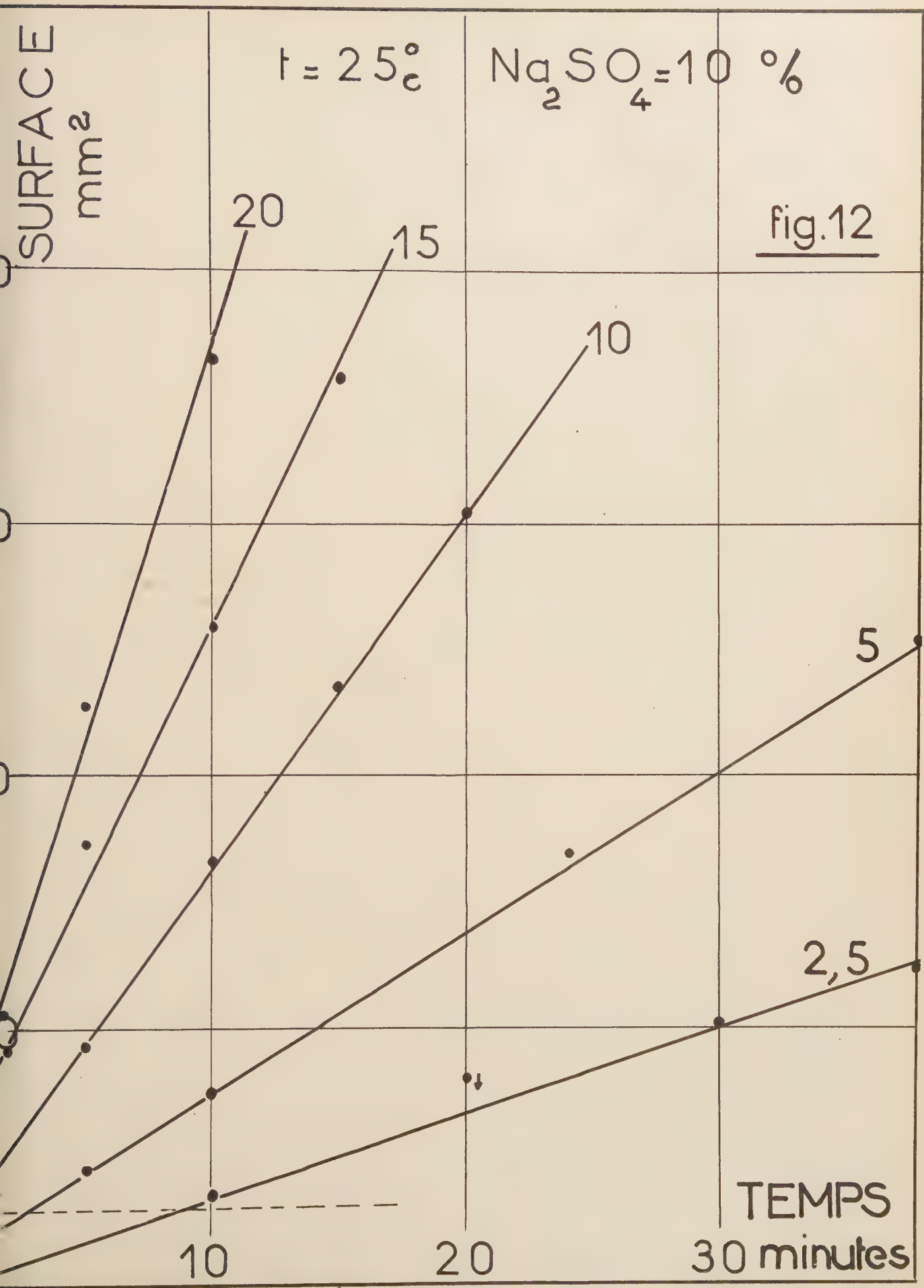
Les figures 11 ($Na_2 SO_4 = 0\%$); 12 ($Na_2 SO_4 = 10\%$) et 13 ($Na_2 SO_4 = 20\%$), ont été tracées à l'aide des points obtenus à 25°C.

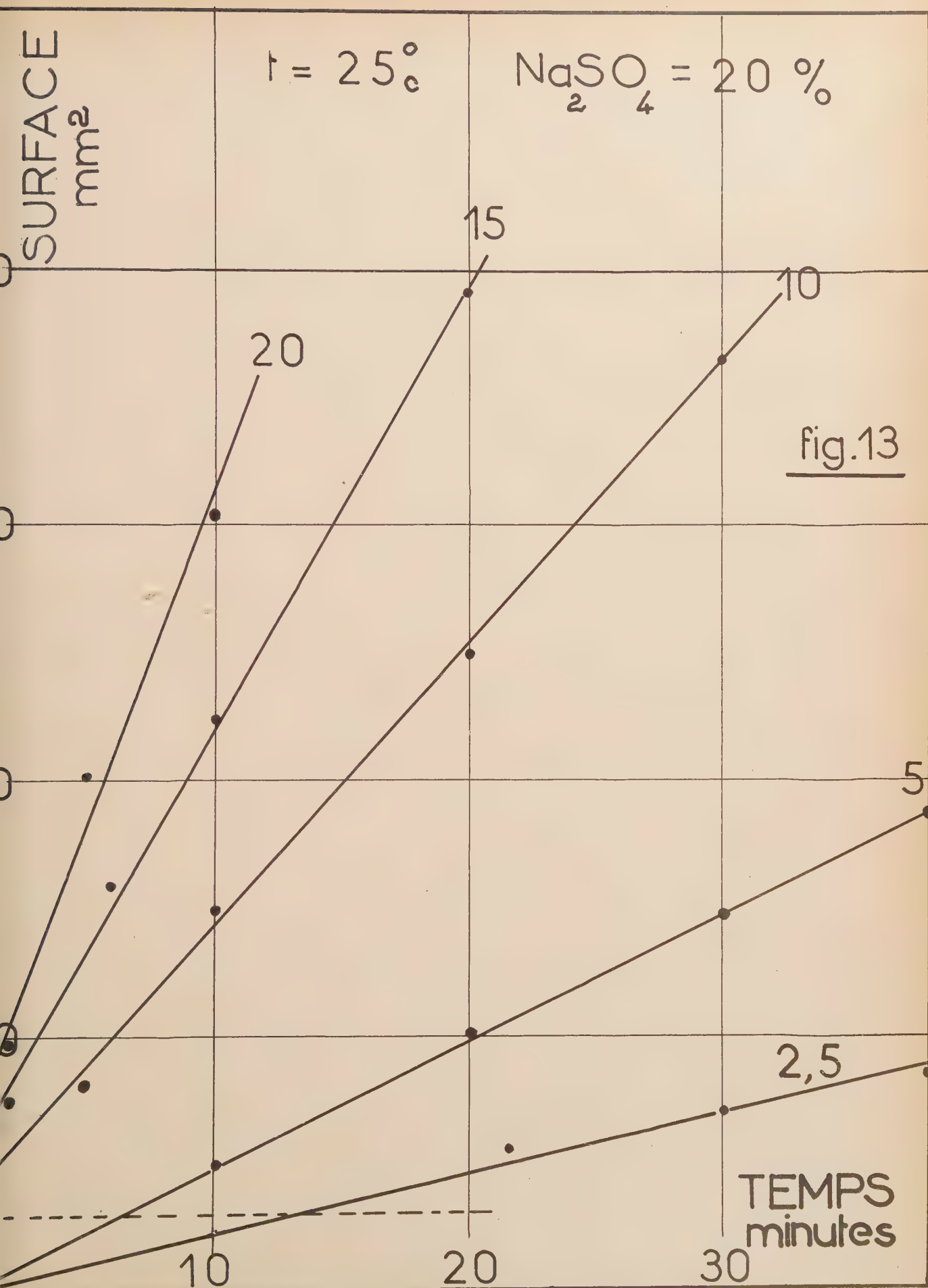
Les figures 14 ($Na_2 SO_4 = 0\%$); 15 ($Na_2 SO_4 = 5\%$), 16 ($Na_2 SO_4 = 10\%$); 17 ($Na_2 SO_4 = 20\%$); 18 ($Na_2 SO_4 = 30\%$), à l'aide des points obtenus à 45°C.

En général, les droites ne passent pas par l'origine. Elles coupent l'axe des ordonnées. Les ordonnées à l'origine sont d'autant plus grandes que le pourcentage en $H_2 SO_4$ est plus élevé et celui en $Na_2 SO_4$ plus faible.

En dehors des erreurs d'expériences d'autant plus grandes que la coagulation est plus rapide, l'existence de ces ordonnées à l'origine s'explique par le fait que l'épaisseur de la paroi du sac a été comptée dans celles des épaisseurs de cellu-







SURFACE

mm².

$t = 45^{\circ}\text{C}$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0\%$

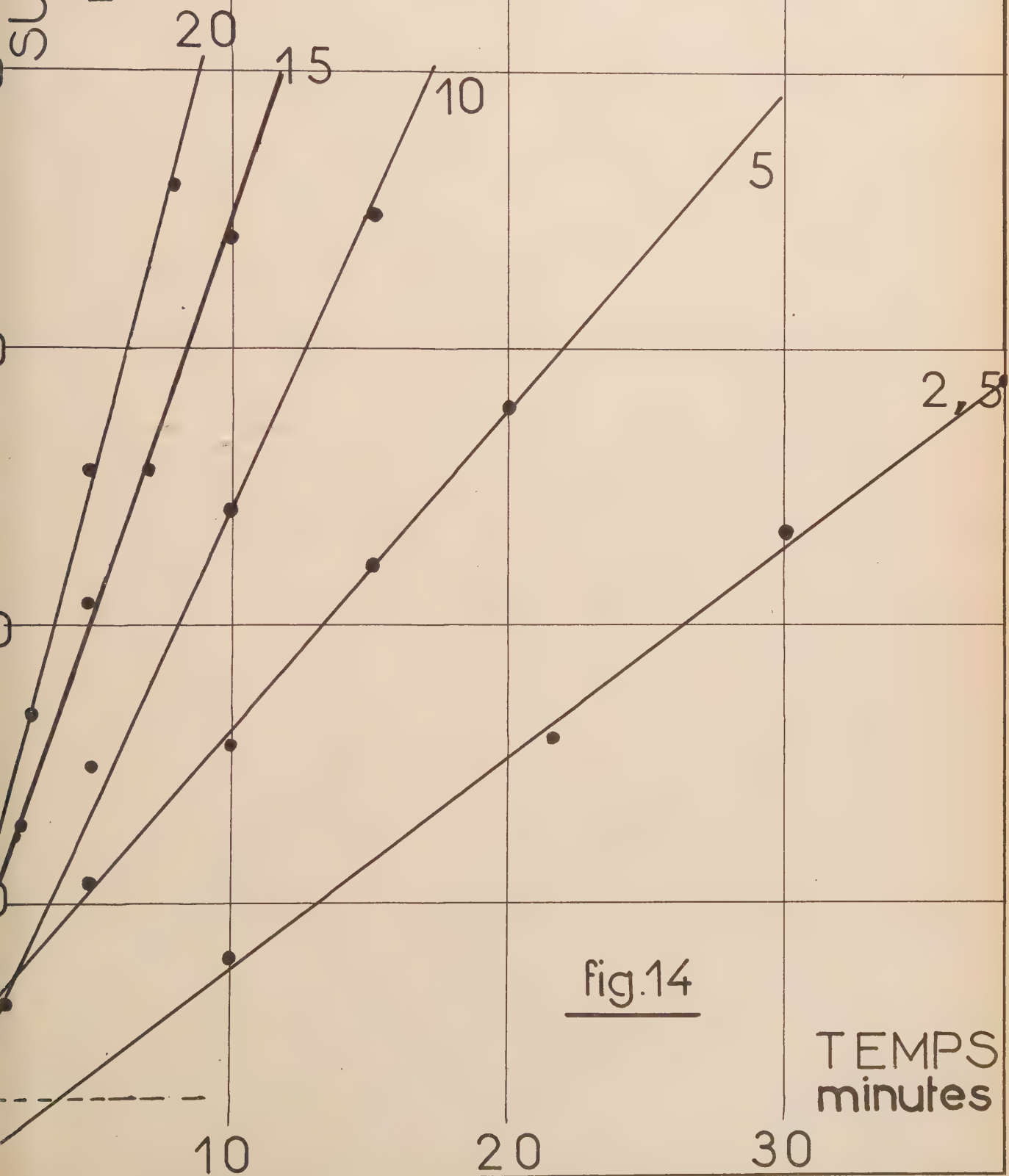
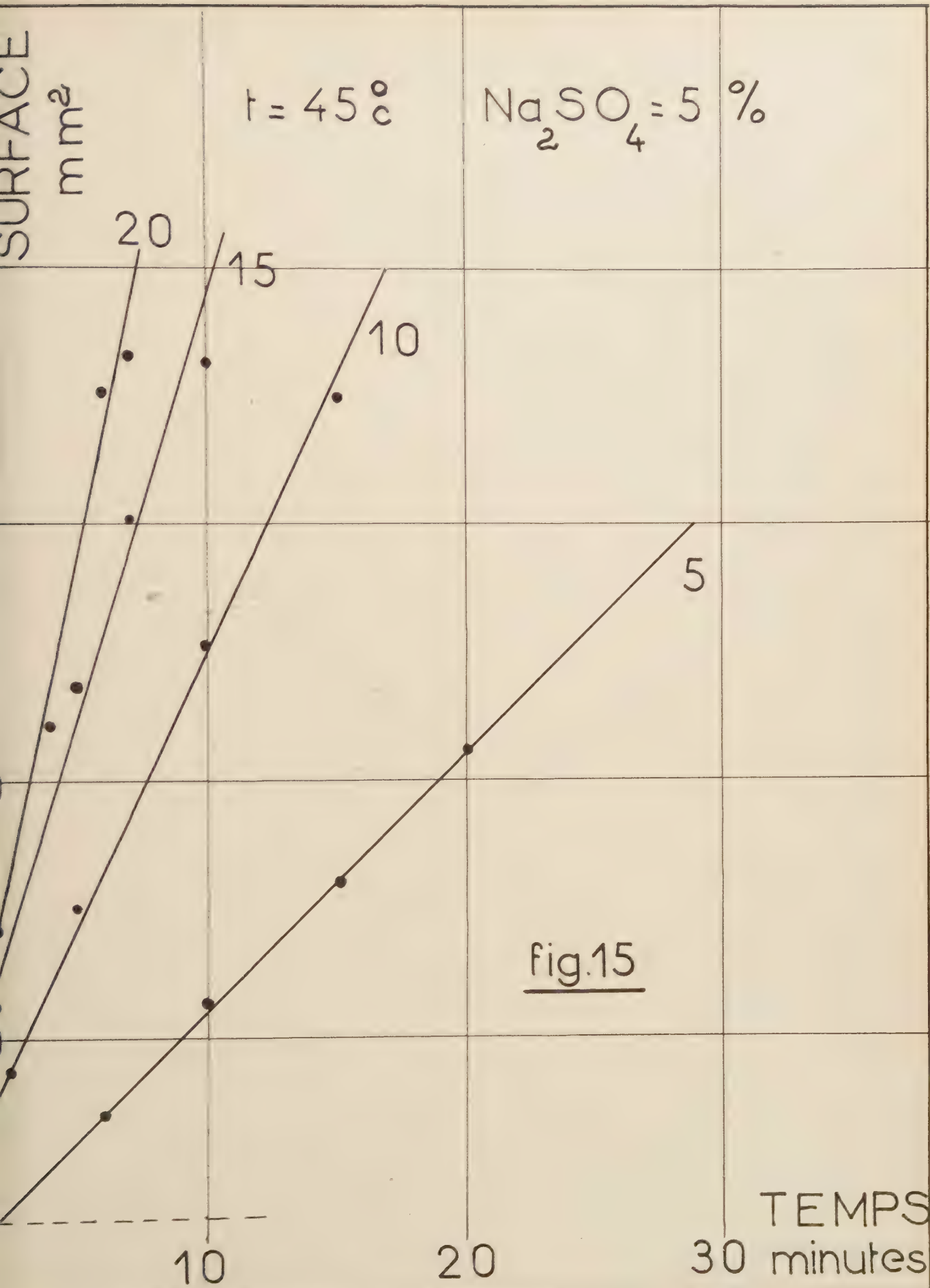
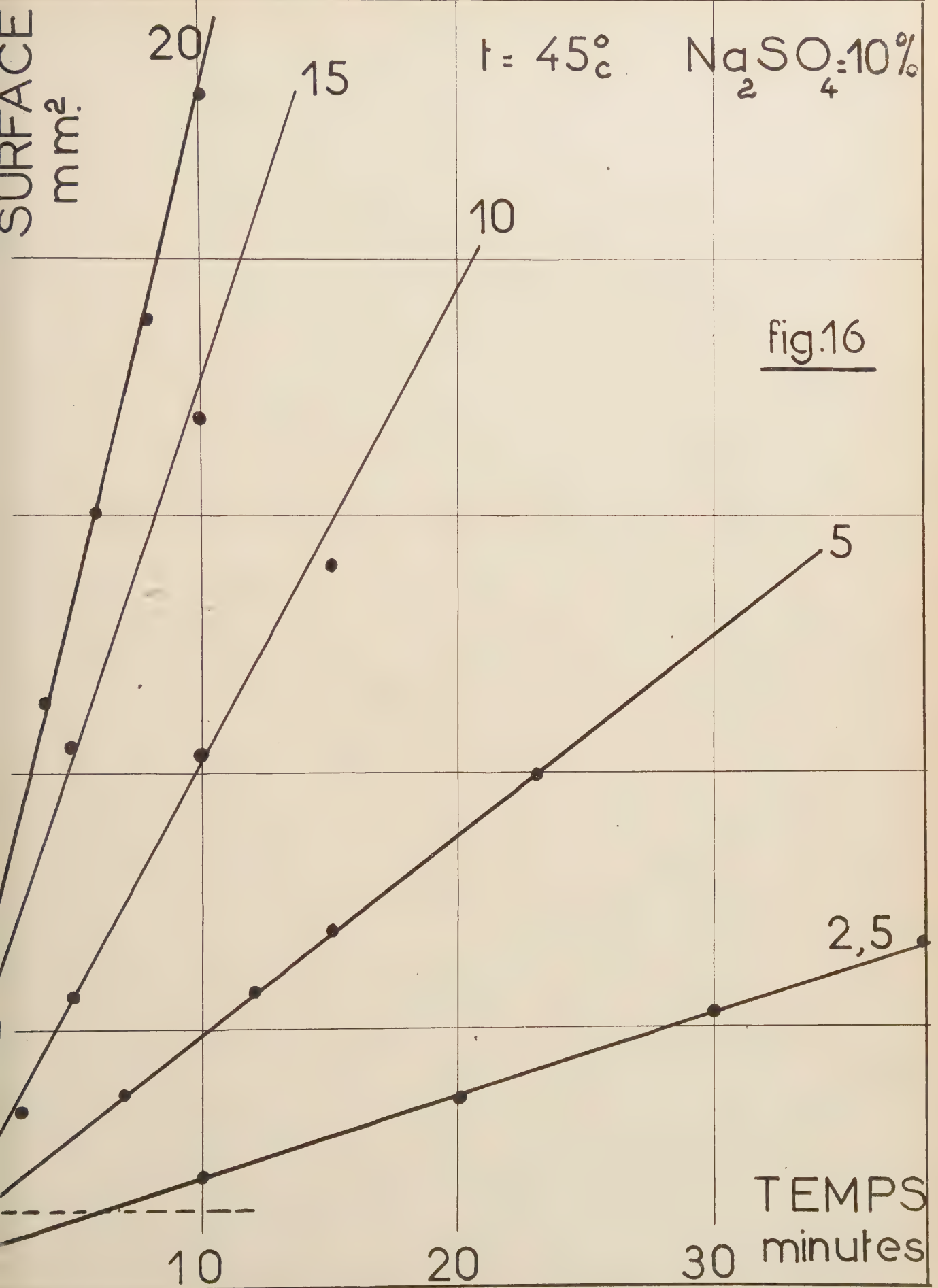
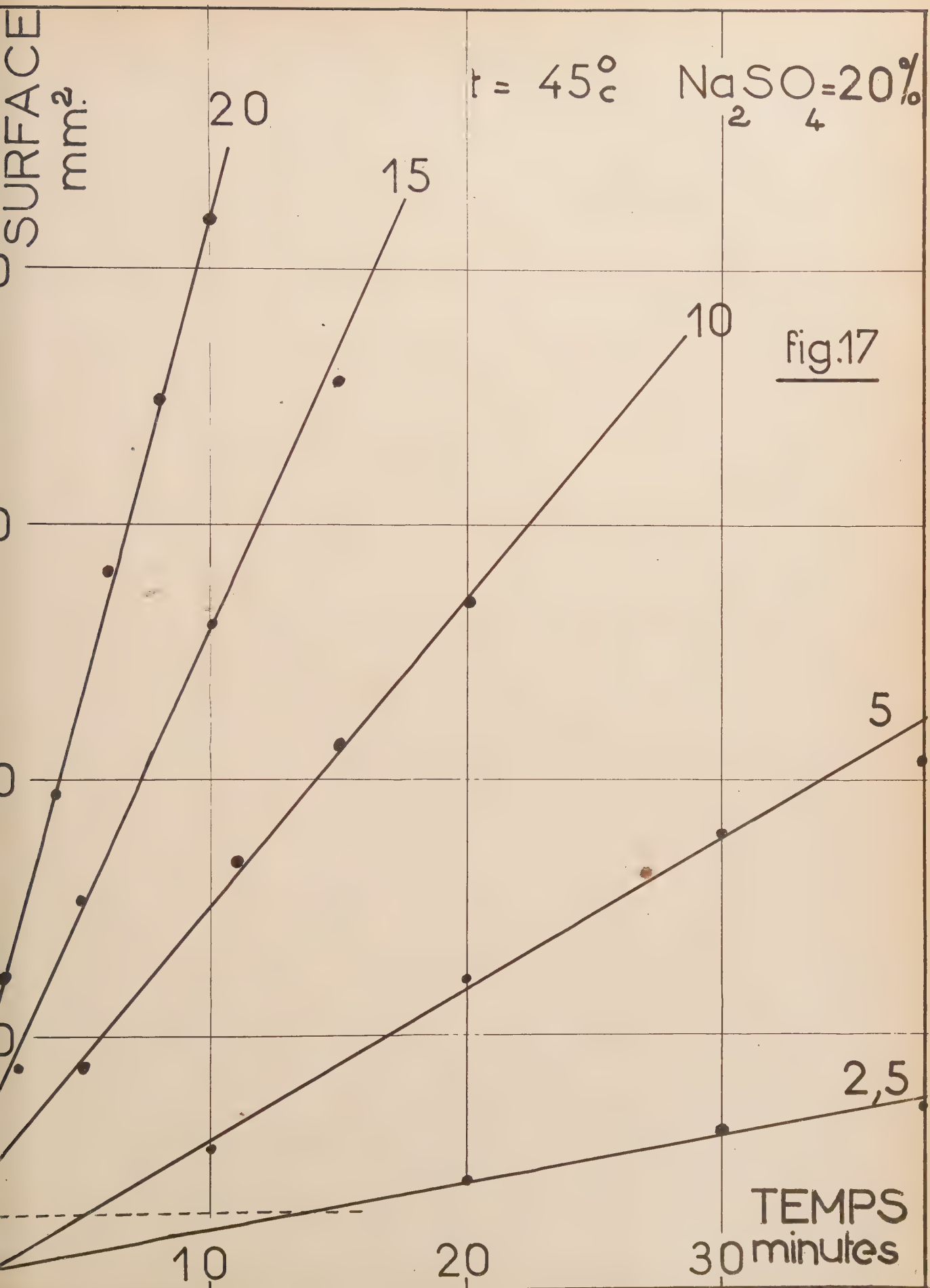


fig.14

TEMPS
minutes







lose. La correction correspondante déplace toutes les droites parallèlement à elles-mêmes, et toutes les ordonnées à l'origine sont diminuées de la surface de la couronne correspondante, soit:

$$3,14 (15 \times 0,15 - 0,15^2) = 7 \text{ mm}^2 \text{ au maximum.}$$

Presque toutes les droites passent alors par l'origine, quelques-unes coupent l'axe des abscisses.

Ces dernières correspondent aux bains suivants :

<u>25° C</u>	SO ₄ Na ₂ = 0 %	SO ₄ H ₂ = 2,5 %
	- = 10 %	- = 2,5 et 5 %
	- = 20 %	- = 2,5 et 5 %
<u>45° C</u>	SO ₄ Na ₂ = 0 %	SO ₄ H ₂ = 2,5 %
	- = 5 %	- = 2,5 % ? et 5 %
	- = 10 %	- = 2,5 %
	- = 20 %	- = 2,5 et 5 %
	- = 30 %	- = 2,5 % ?, 5 et 10 %.

Ces chiffres montrent que l'anomalie existe pour des bains à faible teneur en acide sulfurique, et qu'elle augmente avec la concentration en Na₂ SO₄.

Pour les bains précédents, la coagulation n'est pas instantanée; on s'en rend compte d'ailleurs en cours d'expérience, car le dégagement en H₂S, qui accompagne la coagulation, est lui-même retardé.

Ces quelques remarques étant faites, j'ai appelé "vitesse de coagulation" les pentes des droites expérimentales exprimées en mm²/minute.

Les valeurs calculées se trouvent dans les tableaux à double entrée :

IV (t = 25° C) et V (t = 45° C).

TABLEAU IV

Na ₂ SO ₄ %	SO ₄ H ₂ %				
	2,5	5	10	15	20
0	0,95	1,70	3,30	5,50	7,30
10	0,66	1,25	2,80	4,10	6,30
20	0,46	1,0	2,30	3,50	5,30

TABLEAU V

Na ₂ SO ₄ %	SO ₄ H ₂ %				
	2,5	5	10	15	20
0	1,52	2,32	4,16	5,92	7,70
5	-	2,04	4,33	6,64	9,12
10	0,63	1,57	3,71	5,96	8,0
20	0,36	1,13	2,42	4,40	7,44
30	-	0,58	1,61	3,20	7,00

Les vitesses de coagulation ainsi calculées sont portées en fonction des titres en H₂ SO₄. Les courbes (0) (10) (20) de la figure 19, correspondent aux différents titres en Na₂ SO₄, ceci à 25° C. La figure 20 utilise, dans le même sens, les résultats obtenus à 45° C.

Les courbes des figures 21 et 22 ont été tracées respectivement à 25° C et 45° C, en gardant les mêmes ordonnées que précédemment, et en portant en abscisses le titre en Na₂ SO₄. Chaque courbe correspond à une valeur donnée de la concentration en acide.

mm²/minute

$t = 25^{\circ}\text{C}$

— ⊕ —

Na_2SO_4 % = 0

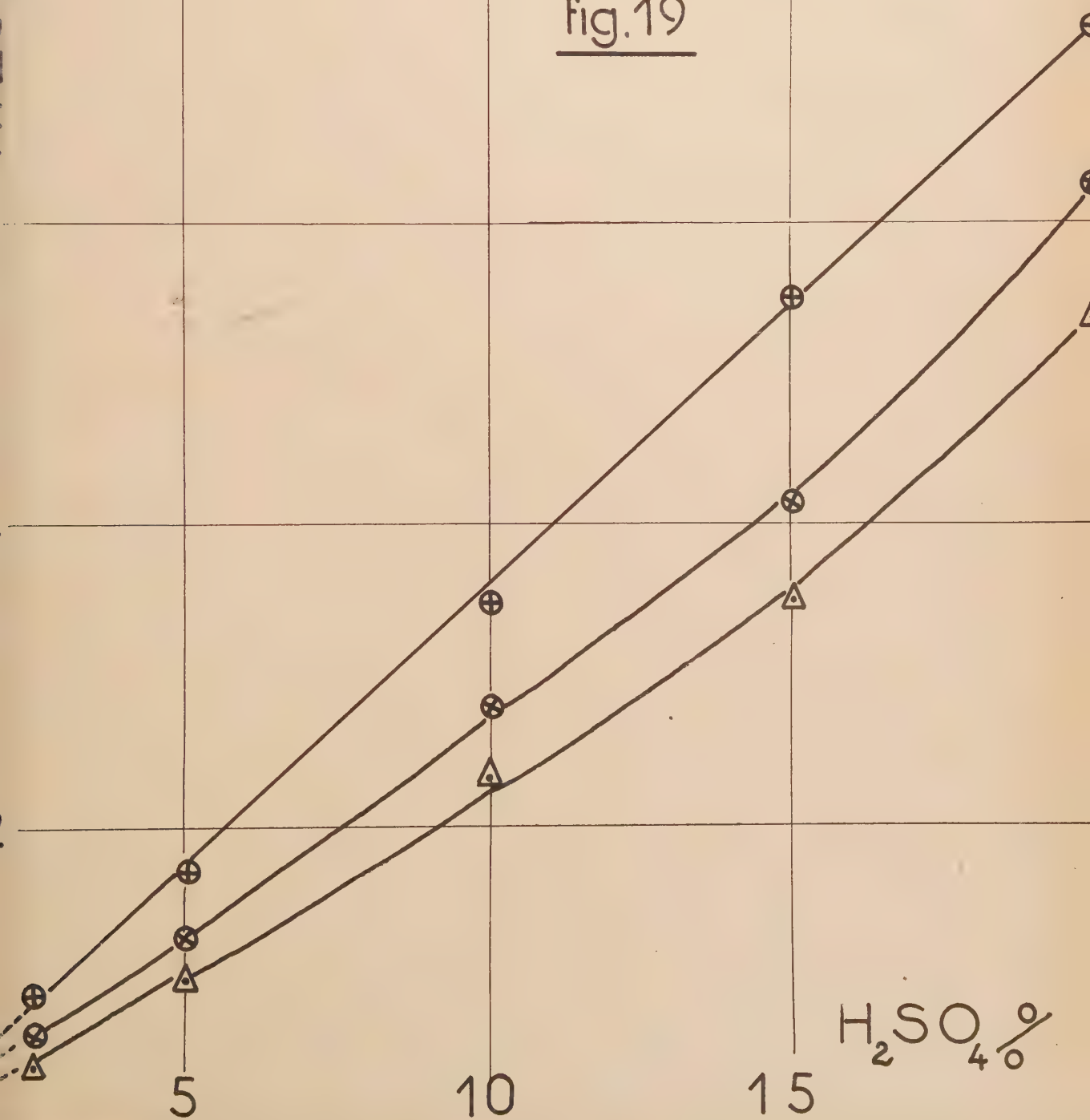
— ⊗ —

= 10

— Δ —

= 20

fig.19



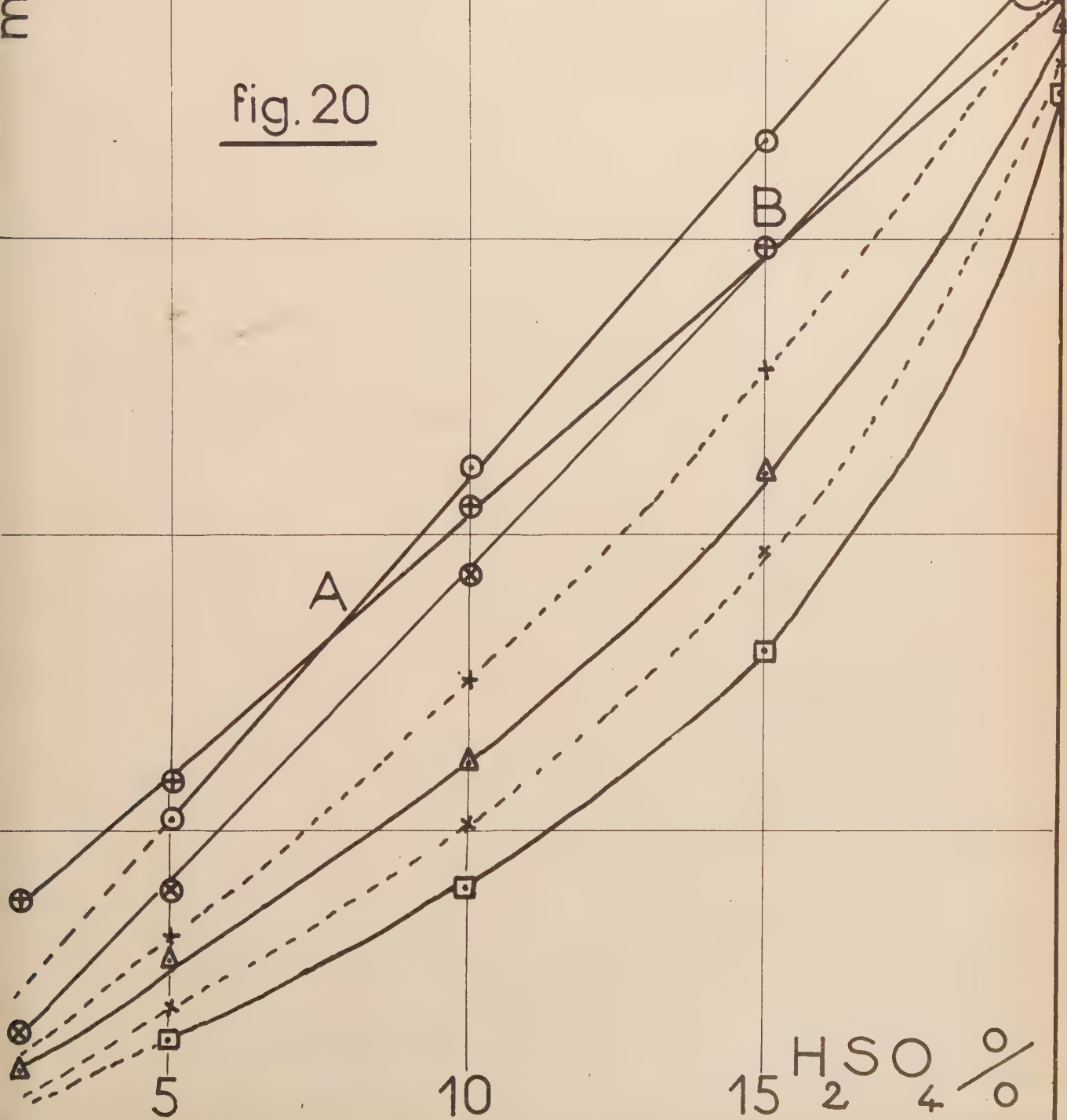
H_2SO_4 %

mm/minute

$t = 45^{\circ}\text{C}$

fig. 20

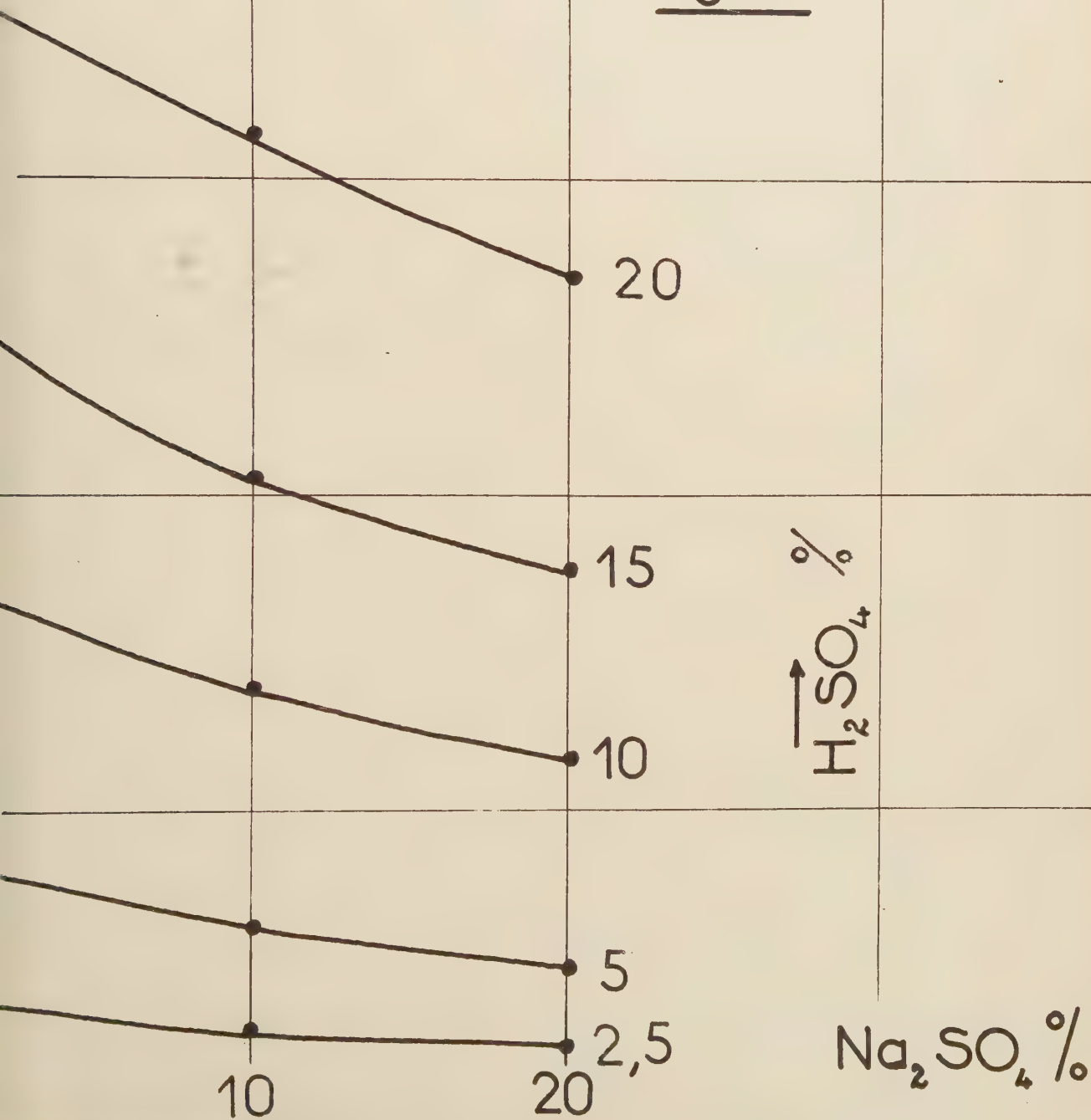
—⊕—	% Na ₂ SO ₄	0
—○—		5
—⊗—		10
---+---		15 interpolé
—△—		20
---x---		25 interpolé
—□—		30

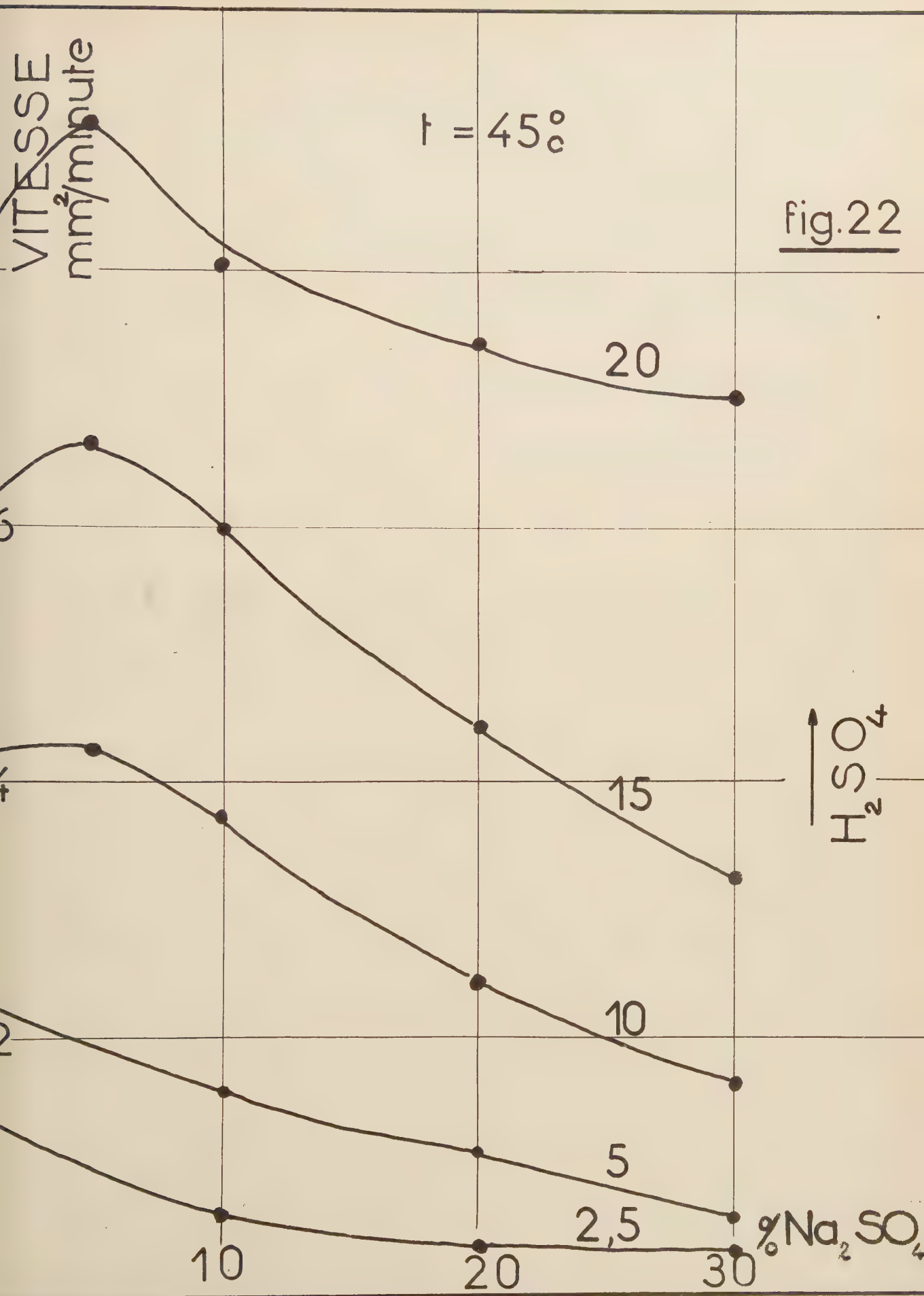


mm²/minute

$t = 25^{\circ}\text{C}$

fig. 21





Sur les figures 19 et 20, on remarque que la vitesse de coagulation croît avec le titre en acide et d'autant plus vite que ce dernier est plus élevé. Cependant, à 25° C, pour des bains dénués de Na₂ SO₄ (fig. 19) et à 45° C pour des teneurs inférieures à 10% (fig. 20), l'accroissement est linéaire.

En général les tangentes, en chaque point des courbes, se relèvent avec le titre en H₂ SO₄, et d'autant plus vite que la teneur en Na₂ SO₄ est plus élevée. Les courbes obtenues possèdent donc un rayon de courbure d'autant plus petit que le titre en Na₂ SO₄ est grand. Elles se coupent. Dans la région expérimentée, ce sont les bains à forte teneur en sulfate qui ont les moindres vitesses.

Les abscisses des points d'intersection relevés dans le domaine expérimenté sont :

- point A SO₄ Na₂ = 0 % et SO₄ Na₂ = 5% abscisse SO₄ Na₂ = 7,5%
- point B - = 0 % et - = 10% - - = 15%
- point C - = 0 % et - = 15% - - = 20%

L'examen du graphique laisse facilement prévoir d'autres intersections dans un plus vaste domaine de concentrations. Lorsqu'on fait un changement d'abscisses (Na₂ SO₄ à la place de H₂ SO₄), les intersections précédentes se transforment en maxima apparaissant sur les nouvelles courbes au voisinage de 5 % en Na₂ SO₄ (fig. 22).

Il m'a paru intéressant d'essayer d'expliquer l'influence de la concentration en Na₂ SO₄. Le nombre des ions SO₄ H⁻ augmente en même temps que la teneur en Na₂ SO₄ de la solution. En effet, la dissociation de H₂ SO₄ rétrograde; or la mobilité des ions SO₄ H⁻ est moins élevée que celle des ions H⁺, et la vitesse de coagulation diminue. Mais la pression osmotique entre la visqueuse et le bain croît, avec la concentration en sulfate; la tendance du bain à diffuser dans la visqueuse est plus grande : la vitesse de coagulation augmente. Ces deux influences sont donc inverses. On peut ainsi expliquer les intersections des courbes de la fig. 20 et les maxima constatés sur la fig. 21.

Il est possible de traduire quantitativement cette influence, constatée qualitativement si, pour une concentration fixe en acide, on établit les rapports entre les vitesses aux différentes concentrations en sel, et la vitesse obtenue lorsque celle-ci est nulle.

$$\frac{\text{Vitesse SO}_4 \text{ Na}_2 = 10}{\text{Vitesse SO}_4 \text{ Na}_2 = 0} ; \quad \frac{V = 20}{V = 0} ; \quad \frac{V = 30}{V = 0}$$

Les valeurs sont groupées dans les tableaux VI (t = 25° C) et VII (t = 45° C).

TABLEAU VI

	H ₂ SO ₄ %				
	2,5	5	10	15	20
$\frac{V_{10}}{V_0}$	0,70	0,74	0,85	0,75	0,85
$\frac{V_{20}}{V_0}$	0,48	0,61	0,70	0,64	0,73

TABLEAU VII

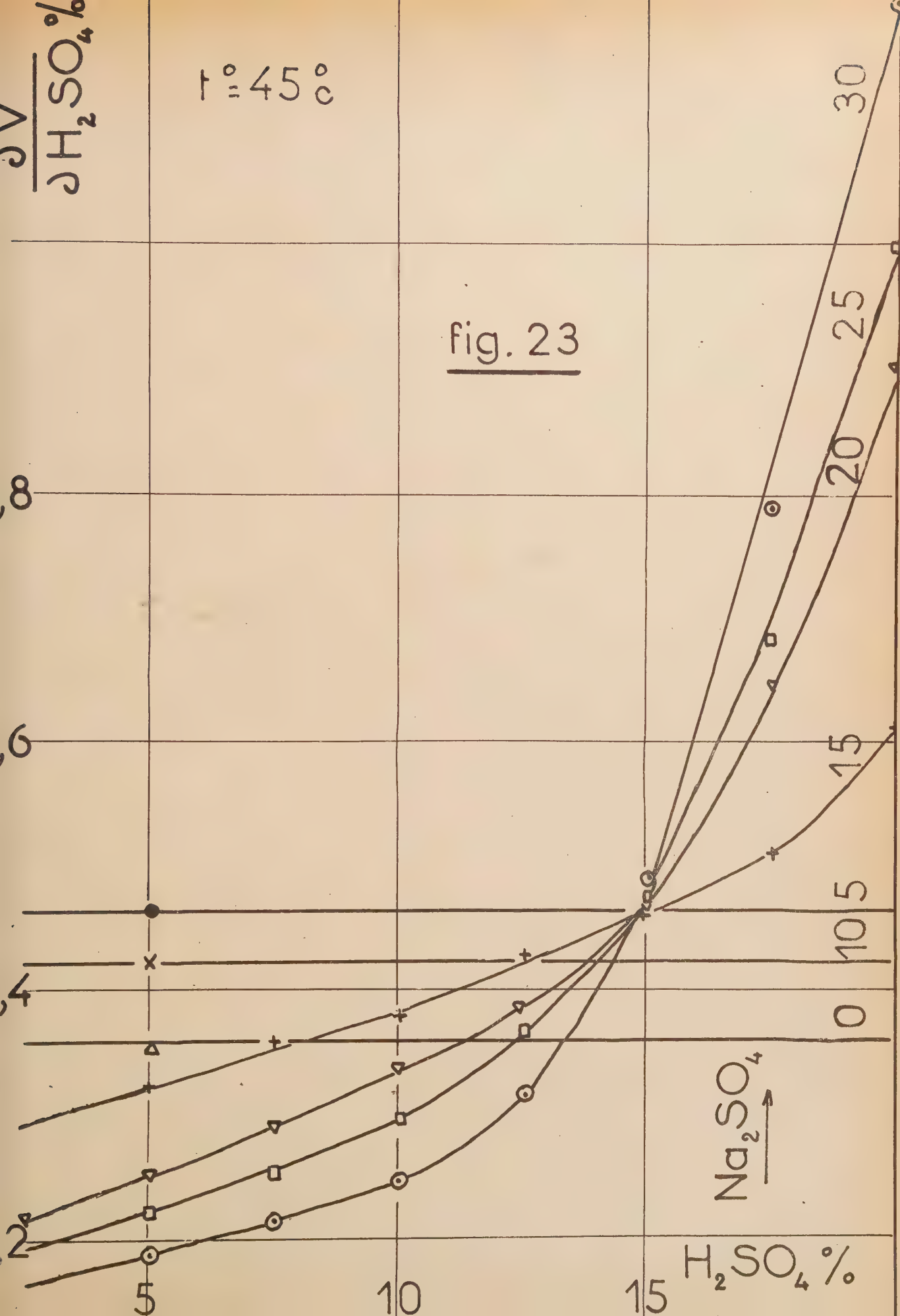
	H ₂ SO ₄ %				
	2,5	5	10	15	20
$\frac{V_{10}}{V_0}$	0,42	0,68	0,89	1	1,04
$\frac{V_{20}}{V_0}$	0,23	0,49	0,58	0,74	0,97
$\frac{V_{30}}{V_0}$	-	0,25	0,39	0,54	0,91

L'examen de ces résultats permet de conclure que la présence de sel cause une diminution de "vitesse de coagulation", d'autant moins marquée que la teneur en H₂ SO₄ est plus élevée.

L'accroissement de la vitesse avec le titre en H₂ SO₄ est représenté par la dérivée de cette vitesse par rapport au titre :

$$\left\{ \frac{dV}{d\% \text{ H}_2 \text{ SO}_4} \right\} \text{ Na}_2 \text{ SO}_4$$

Cette dérivée est déterminée graphiquement par la mesure du coefficient angulaire des tangentes tracées en chaque point des courbes représentant la vitesse en fonction du titre en acide (fig.20).



En portant en ordonnées les coefficients angulaires et en abscisses le titre en acide correspondant, on obtient, sur la fig. 23, une série de courbes relatives aux différentes teneurs en Na_2SO_4 . Ce coefficient angulaire est constant lorsque Na_2SO_4 est inférieur ou égal à 10%; au-delà, il croît lentement jusqu'à ce que $\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\% - 12\%$.

Pour les plus fortes concentrations en acide, il augmente très rapidement et d'autant plus que la teneur en Na_2SO_4 est plus élevée. La lecture du graphique conduit à admettre que, jusqu'à environ 10% - 12% en acide et pour plus de 10% en sel, la coagulation est lente. De toute façon, elle présente une allure tout à fait différente lorsque la concentration en H_2SO_4 dépasse 10% - 12%.

On pourra voir dans la conclusion générale, que ces deux allures de coagulation correspondent à deux groupes de fibres de caractéristiques nettement différenciées (14).

Influence de la température -

La vitesse de coagulation augmente avec la température, ce qui ne pourrait surprendre, puisqu'il en est de même de la mobilité des ions.

Les coefficients de température, relatifs à chaque bain, sont définis par la formule suivante :

$$\alpha = \frac{V_{t1} - V_{t2}}{V_{t2} \times (t_1 - t_2)} = \frac{V_{45} - V_{25}}{V_{25} \cdot (45 - 25)} = \frac{V_{45} - V_{25}}{20 \cdot V_{25}}$$

Ils sont portés dans le tableau VIII à double entrée.

TABLEAU VIII

Na_2SO_4 %	H_2SO_4 %				
	2,5	5	10	15	20
0	+ 0,030	+ 0,018	0,013	0,004	0,003
10	- 0,002	+ 0,013	0,016	0,023	0,014
20	- 0,011	+ 0,007	0,003	0,013	0,020

En l'absence de $\text{Na}_2 \text{SO}_4$, ce coefficient diminue quand la teneur en $\text{H}_2 \text{SO}_4$ augmente. C'est l'inverse qui se produit lorsque ce sel est présent. En général, il diminue quand le pourcentage en $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ augmente.

b - Influence du sulfate de zinc.

Je dois rappeler qu'il ne s'agit pas ici de l'influence du sulfate de zinc sur les vitesses des réactions menant de la viscosité à la cellulose, mais bien de son influence sur ce que j'ai appelé précédemment "vitesse de coagulation". Avec la méthode expérimentale proposée, j'ai déjà précisé que les mesures d'épaisseur se faisaient après la fin de réaction. On sait que le sulfate de zinc, même aux faibles concentrations, modifie la vitesse des réactions, mais il doit être pratiquement sans influence sur les "vitesses de coagulation".

Cette hypothèse a été vérifiée à 25°C en reprenant les mesures précédentes sur 2 bains dans lesquels Zn SO_4 a été supprimé, les concentrations d' $\text{H}_2 \text{SO}_4$ et $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ restant constantes.

TABLEAU IX

<u>t = 25° C</u>	<u>SO₄ H₂</u>	<u>SO₄ Na₂</u>	<u>SO₄ Zn</u>	<u>V</u>
{	5 %	0 %	0 %	1,74
{	5	0	1	1,70
{	10 %	10 %	0 %	2,80
{	10	10	1	2,80
{	15 %	20 %	0 %	3,5
{	15	20	1	3,5

A 45°C , la concentration en Zn SO_4 a été portée jusqu'à 3,5 et même 10%.

L'examen comparatif des vitesses des bains suivants permet de faire certaines remarques.

TABLEAU X

<u>t = 45° C</u>	<u>SO₄ H₂</u>	<u>SO₄ Na₂</u>	<u>SO₄ Zn</u>	<u>V</u>
(	10 %	0 %	1 %	4,2
{	10	0	3,5	4,4
{	10	0	10	4,4
{	10	10	1	3,7

{	10 %	10 %	1 %	3,7
{	10	10	3,5	3,7

{	15 %	20 %	1 %	4,4
{	15	20	3,5	4,4

Contrairement à la vitesse des réactions, la vitesse de coagulation ne varie pratiquement pas avec la concentration en Zn SO₄, même lorsque celle-ci passe de 0 à 10%. Le coefficient de dissociation du sulfate de zinc est très inférieur à celui du sulfate de soude. La dissociation de H₂ SO₄ en sera donc beaucoup moins affectée, ainsi que la vitesse de coagulation. D'autre part la pression osmotique due à Zn SO₄ (moins dissocié que Na₂ SO₄), ne diminuera pas comme le nombre d'ions SO₄⁼ et Zn⁺⁺, puisque la partie non dissociée y joue un rôle prépondérant. L'effet dû à la pression osmotique sera donc plus important que dans le cas du sel de sodium.

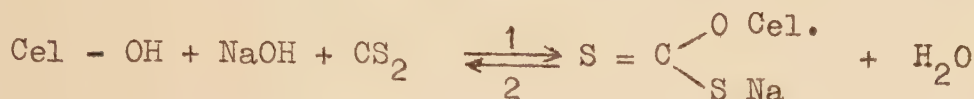
En résumé, la diminution de coefficient de dissociation de l'acide sera largement compensée par l'effet de la pression osmotique.

c - Influence du mûrissement.

En cours de fabrication de la viscosse, le xanthogénate de cellulose est dispersé dans la soude diluée. Dès cet instant, la viscosse est le siège de modifications colloïdo-chimiques qui affectent ses propriétés. Cette évolution lente est appelée "mûrissement". Au cours du mûrissement, la viscosité subit d'importantes variations. Dès la mise en dispersion du xanthogénate, elle décroît d'abord très rapidement pendant un jour et atteint un minimum. Cette diminution rapide correspond à la dispersion progressive du xanthogénate.

Au cours des 8 ou 10 jours suivants, elle augmente lentement puis s'élève brusquement jusqu'à atteindre une valeur infinie. La visqueuse se gélifie.

Cette variation très caractéristique de la viscosité résulte des réactions chimiques dont la visqueuse est le siège : En effet, la réaction de xanthogénéation :



est équilibrée.

La proportion de cellulose augmente, tandis que celle des groupes xanthogénés diminue. A mesure que ces derniers s'éliminent, et qu'augmente le nombre de groupes -OH rendus vacants, les chaînes celluloses tendent à s'associer. La solution prend une "structuralisation" de plus en plus importante qui se traduit par une augmentation progressive de la viscosité (15) (16) (17). Il en est ainsi jusqu'au moment où le nombre de groupes xanthogéniques est insuffisant pour maintenir le xanthogénate en solution: la visqueuse se gélifie (18).

L'augmentation progressive de l'association des chaînes moléculaires provoque une désolvatation.

L'état de maturation d'une visqueuse est repéré par la quantité d'électrolyte nécessaire pour provoquer le début de gélification, d'une visqueuse convenablement diluée (degré Hottenroth, point de sel).

Cette quantité diminue évidemment au cours du mûrissement, puisque la visqueuse se rapproche de l'état de gel. La détermination du début de congélation est très subjective et finalement les mesures sont peu précises.

Dans toutes les mesures précédentes, j'ai employé une visqueuse de composition constante et mûrie deux jours.

J'ai voulu reprendre ces mesures pour des mûrissements prolongés jusqu'à gélification complète de la visqueuse. Celle-ci est maintenue à 20° C en cours de son mûrissement. Les sacs sont préparés avec des viscoses mûries 2 jours. Le bain employé à 45°C contient H₂ SO₄ = 10 %, Na₂ SO₄ = 20 %, Zn SO₄ = 1 %. L'origine des temps est fixée à la mise en dispersion du xanthogénate.

Temps de mûrissement	3e jour	4e jour	5e jour	6e jour	9e jour	10e jour
Vitesse de coagulation	2,4	2,4	2,4	2,5	2,7	Gélification

La vitesse de coagulation n'est donc pratiquement pas influencée par le mûrissement et les modifications colloïdo-chimiques qui s'y rattachent.

Seule l'épaisseur relative de la couche gélifiée de xanthate croît en même temps que le degré de mûrissement.

- C H A P I T R E I I I -

=====

FILATURE DANS LES BAINS EXPERIMENTES

La méthode statique employée était notoirement différente des conditions normales de régénération de la cellulose en vue de l'obtention d'un fil; aussi ai-je voulu essayer de filer la viscosse à l'aide des bains étudiés.

Les fils ainsi obtenus sont caractérisés par :
leur morphologie, leur gonflement dans l'eau, et leurs propriétés mécaniques à l'état sec et à l'état humide : ténacité et élasticité.

A. FILATURE

=====

Le dispositif expérimental est un appareil industriel. Le bain étudié est contenu dans un bac en plomb d'une capacité de 10 litres. Ce premier bac est plongé dans le bac de filature industrielle qui joue le rôle de thermostat. La température est ainsi suffisamment constante, elle est voisine de 45°C à $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Deux groupes de fils ont été préparés :

1°/ Sans tension -

Aucune force ne s'exerce sur le fil dans le sens de son axe durant son obtention. Il passe directement de la filière sur la bobine d'enroulement. La filière est choisie de telle sorte que la vitesse de délivrance du fil soit égale à sa vitesse d'enroulement, soit 55 mètres/minute.

Une pompe d'injection débite 9.000 m^3 de viscosse par minute. Pour filer sans étirement ni contraction, la surface de sortie de la viscosse doit être de $\frac{9.000}{55.000} = 0,1636\text{ mm}^2$.

La filière la mieux adaptée comprenait 20 trous de $0,1\text{mm}$ de diamètre, soit une surface de sortie de $0,1570\text{ mm}^2$. Cette valeur, inférieure de 4% à la surface théorique, autorise en cours de filature une légère contraction du fil.

2°/ Avec tension -

On exerce une traction dans le sens longitudinal de la fibre en cours de coagulation.

Le fil passe sur 2 groupes de 4 petites roues à gorges qu'il entraîne par frottement. Ce frottement engendre une tension. Une orientation privilégiée se crée dans le sens de l'étirement,

et apporte à la fibre des propriétés particulières dont la plus importante est un accroissement de la résistance à la traction.

Le dispositif utilisé n'est pas très puissant; il est utilisé pour la fabrication des rayones viscoses ordinaires. La résistance à la traction se trouve augmentée de 30% par rapport au fil obtenu sans tension.

La tension exercée sur le fil en cours de coagulation n'est effective que sur la partie non coagulée du fil, c'est-à-dire sur le gel de xanthate déformable. La hauteur d'immersion de la filière dans le bain a été choisie de telle sorte que le fil arrive incomplètement coagulé sur la bobine d'enroulement, de façon que la tension ait une efficacité maximum.

En cours de filature, le bain s'appauvrit en $H_2 SO_4$ et s'enrichit en eau et sulfate de soude. La concentration en soude de la viscose initiale et son débit étant connus, le titre du bain est périodiquement réajusté avec la quantité calculée d' $H_2 SO_4$. La concentration en $Na_2 SO_4$ reste sensiblement constante à cause de l'eau apportée par la viscose.

La bobine, garnie d'une quantité de fil correspondant à une filature de 1 h. 30, entre dans le circuit de finissage : lavage, désulfuration, blanchiment, savonnage adoucissant, puis séchage à 65° pendant 36 heures. Pour les essais mécaniques, le fil subit un faible moulinage de 105 tours/mètre.

Les premiers essais de filature des bains ont conduit à restreindre le domaine de concentrations relatives. En effet, les bains trop riches en $H_2 SO_4$ ou trop pauvres en $Na_2 SO_4$, conduisent à un fil à brins collés, indévidable, et ne se prêtant pas aux essais mécaniques.

La filature avec tension n'a été entreprise que pour les bains permettant d'obtenir un fil facilement dévidable et susceptible de subir les essais mécaniques.

B - MORPHOLOGIE DES FIBRES

=====

L'aspect du fil : brillant ou mat; son toucher : rêche ou soyeux, dépendent de la forme des sections des brins. Ils varient énormément avec le bain de filature. Les sections transversales des fibres, ainsi que leur aspect longitudinal, ont été examinés au microscope.

La nature des fils a pu être appréciée par des mesures pycnométriques sur des feuilles de cellulose régénérées dans les bains étudiés.

Les observations sur l'aspect du fil, la forme de ses sections et l'aspect longitudinal, sont notées pour chaque bain et classées dans l'ordre croissant des pourcentages en acide sulfurique.

Il faut signaler qu'un fil de bonne qualité doit être brillant et avoir un toucher soyeux; ces observations empiriques correspondent à des sections régulières, de dimensions voisines, et dentelées sur les bords. Ces dentelures correspondent à des stries longitudinales parallèles et régulièrement espacées. Précisons que l'étirement n'a aucune action sur la forme des sections transversales.

Bain N° 1 - $H_2 SO_4 = 7,3 \%$ $Na_2 SO_4 = 13 \%$ $Zn SO_4 = 1 \%$.

$$d_4^{20} = 1,186.$$

Fil brillant, au toucher liège, mais craquant sous la main. Sections très irrégulières, de formes tourmentées, très peu dentelées. Les stries longitudinales ne sont pas parallèles.

Bain N° 2 - $H_2 SO_4 = 8,5 \%$ $Na_2 SO_4 = 15 \%$ $Zn SO_4 = 1 \%$.

$$d_4^{20} = 1,217.$$

Fil brillant, souple, léger, au toucher soyeux.
Sections régulières, bien dentelées.
Stries longitudinales bien parallèles.

Bain N° 3 - $H_2 SO_4 = 9,9 \%$ $Na_2 SO_4 = 20 \%$ $Zn SO_4 = 1 \%$.

$$d_4^{20} = 1,289.$$

Fil brillant, souple, au toucher soyeux.
Sections plutôt lobées que dentelées, pas très régulières.
Les stries longitudinales sont bien parallèles.

Bain N° 4 - $H_2 SO_4 = 9,1 \%$ $Na_2 SO_4 = 20 \%$ $Zn SO_4 = 0 \%$.

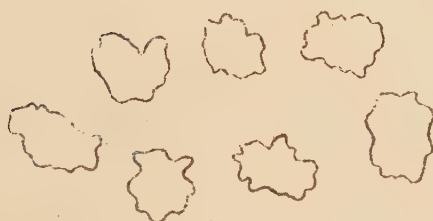
$$d_4^{20} = 1,265.$$

Fil brillant, peu souple, craquant et un peu frisé.
Sections plutôt allongées et sans indentation.

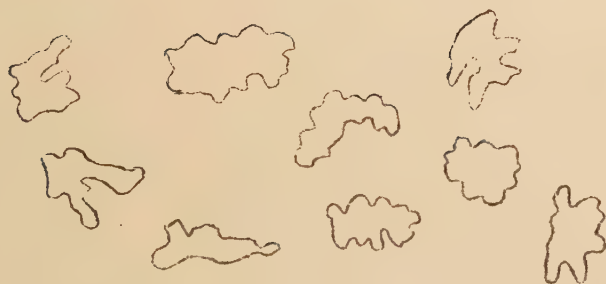
MORPHOLOGIE DES FIBRES



- BAIN N° 1 -



- BAIN N° 2 -



- BAIN N° 3 -



- BAIN N° 4 -

Stries longitudinales enchevêtrées.

Ce fil reflète l'influence de Zn SO_4 sur la forme des sections par rapport au bain précédent.

Bain N° 5 - $\text{H}_2 \text{ SO}_4 = 10,2 \%$ $\text{Na}_2 \text{ SO}_4 = 5\%$ $\text{Zn SO}_4 = 1 \%$.

$$d_4^{20} = 1,130.$$

Fil frisé, rêche, mat, difficilement débobinable.

Grosses sections irrégulières, dentelées.

Les stries longitudinales sont coupées par des stries transversales.

Cet aspect reflète une surface du fil tourmentée.

Bain N° 6 - $\text{H}_2 \text{ SO}_4 = 11,3 \%$ $\text{Na}_2 \text{ SO}_4 = 22 \%$ $\text{Zn SO}_4 = 1 \%$.

$$d_4^{20} = 1,324.$$

Fil brillant, au toucher soyeux, souple.

Sections assez régulières un peu étoilées, bien dentelées.

Stries longitudinales parallèles.

Bain N° 7 - $\text{H}_2 \text{ SO}_4 = 12 \%$ $\text{Na}_2 \text{ SO}_4 = 20 \%$ $\text{Zn SO}_4 = 1 \%$.

$$d_4^{20} = 1,291.$$

Fil très peu brillant, brins collés, difficilement débobinable.

Sections sans indentation.

Stries longitudinales non rectilignes, ondulées.

Bain N° 8 - $\text{H}_2 \text{ SO}_4 = 12,7 \%$ $\text{Na}_2 \text{ SO}_4 = 25 \%$ $\text{Zn SO}_4 = 1 \%$.

$$d_4^{20} = 1,362.$$

Fil brillant, au toucher soyeux, souple.

Sections assez régulières, bien dentelées.

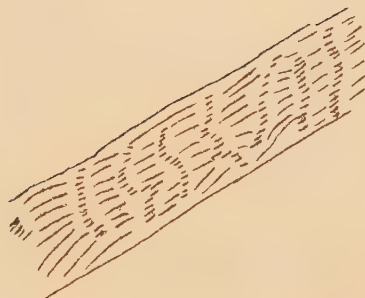
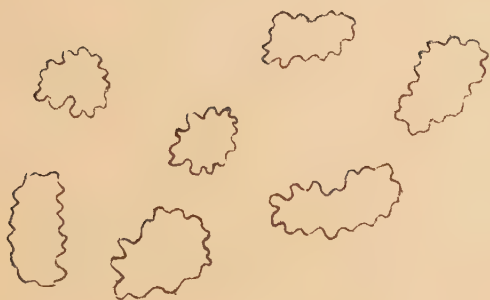
Stries longitudinales bien parallèles.

Bain N° 9 - $\text{H}_2 \text{ SO}_4 = 15,3 \%$ $\text{Na}_2 \text{ SO}_4 = 30 \%$ $\text{Zn SO}_4 = 1 \%$.

$$d_4^{20} = 1,440.$$

Fil mat, toucher assez rêche, brins collés; le fil se décolle mal de la bobine.

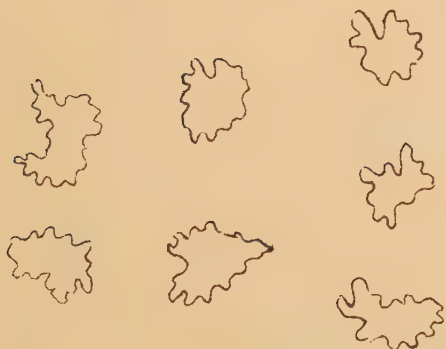
Sections de formes variées, plus lobées que dentelées.



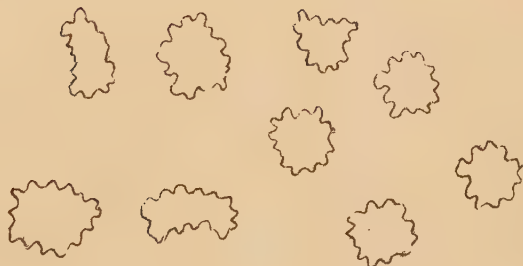
- BAIN N° 5 -



- BAIN N° 7 -



- BAIN N° 6 -



- BAIN N° 8 -

Les stries longitudinales ont disparu, des stries transversales reflètent le caractère tourmenté de la surface.

Bain N° 10 - $H_2 SO_4 = 15,5 \%$ $Na_2 SO_4 = 0$ $Zn SO_4 = 1 \%$.
 $d_4^{20} = 1,120.$

Fil mat, très rêche, frisé, brins collés.
 Sections allongées, sans indentation.
 Stries transversales, bords du fil ondulés. Le fil est indébobinable.

Bain N° 11 - $H_2 SO_4 = 20,1 \%$ $Na_2 SO_4 = 0$ $Zn SO_4 = 1 \%$.
 $d_4^{20} = 1,147.$

Fil mat, rêche, frisé.
 Indévidable, brins collés.
 Sections en forme de bâtonnets sans indentation.
 Aspect longitudinal analogue à 10.

Bain N° 12 - $H_2 SO_4 = 20 \%$ $Na_2 SO_4 = 5 \%$ $Zn SO_4 = 1 \%$.
 $d_4^{20} = 1,199.$

Aspect et sections identiques au précédent.

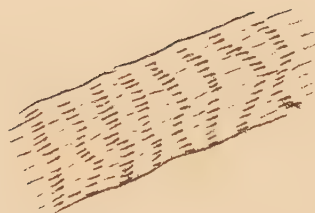
Bain N° 13 - $H_2 SO_4 = 20,1\%$ $Na_2 SO_4 = 10 \%$ $Zn SO_4 = 1 \%$.
 $d_4^{20} = 1,245.$

Aspect et sections identiques au précédent.

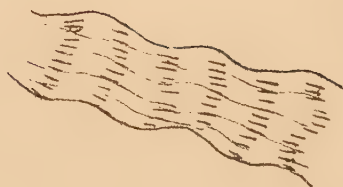
L'examen comparatif des différentes fibres montre qu'avec les bains n° 1, 2, 3, 4, 6, 8, le fil est brillant, débodinable; les brins ne sont pas collés, sauf pour les n° 1, et 4 les sections sont relativement bonnes.

Pour les bains n° 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13, le fil est difficilement débodinable, mat, à brins collés, de section en principe sans indentation.

Ces caractères sont d'autant plus marqués que la teneur en $H_2 SO_4$ est plus élevée, et celle de $Na_2 SO_4$ plus faible.



-- BAIN N° 9 --



-- BAIN N° 10 --



-- BAIN N° 11 --

C. OPACITE DES MEMBRANES DE CELLULOSE REGENEREES

J'avais remarqué, au cours de la fabrication des sacs, que leurs opacités étaient variables. J'ai donc préparé à nouveau des membranes en me servant du dispositif statique. Elles sont obtenues en éliminant les parties extrêmes du sac et en ouvrant le cylindre le long d'une génératrice.

L'opacité de la feuille a été examinée au colorimètre BONET-MAURY. Celui-ci comprend une cuve à liquide que j'ai remplie d'eau et dans laquelle j'ai plongé un parallélépipède de verre sur lequel la feuille de cellulose était collée. J'ai essayé d'obtenir des membranes dont les épaisseurs soient, sinon rigoureusement identiques, du moins très voisines: environ 0,15mm.

Les résultats, exprimés en densités optiques, se trouvent dans le tableau XI à double entrée.

TABEAU XI

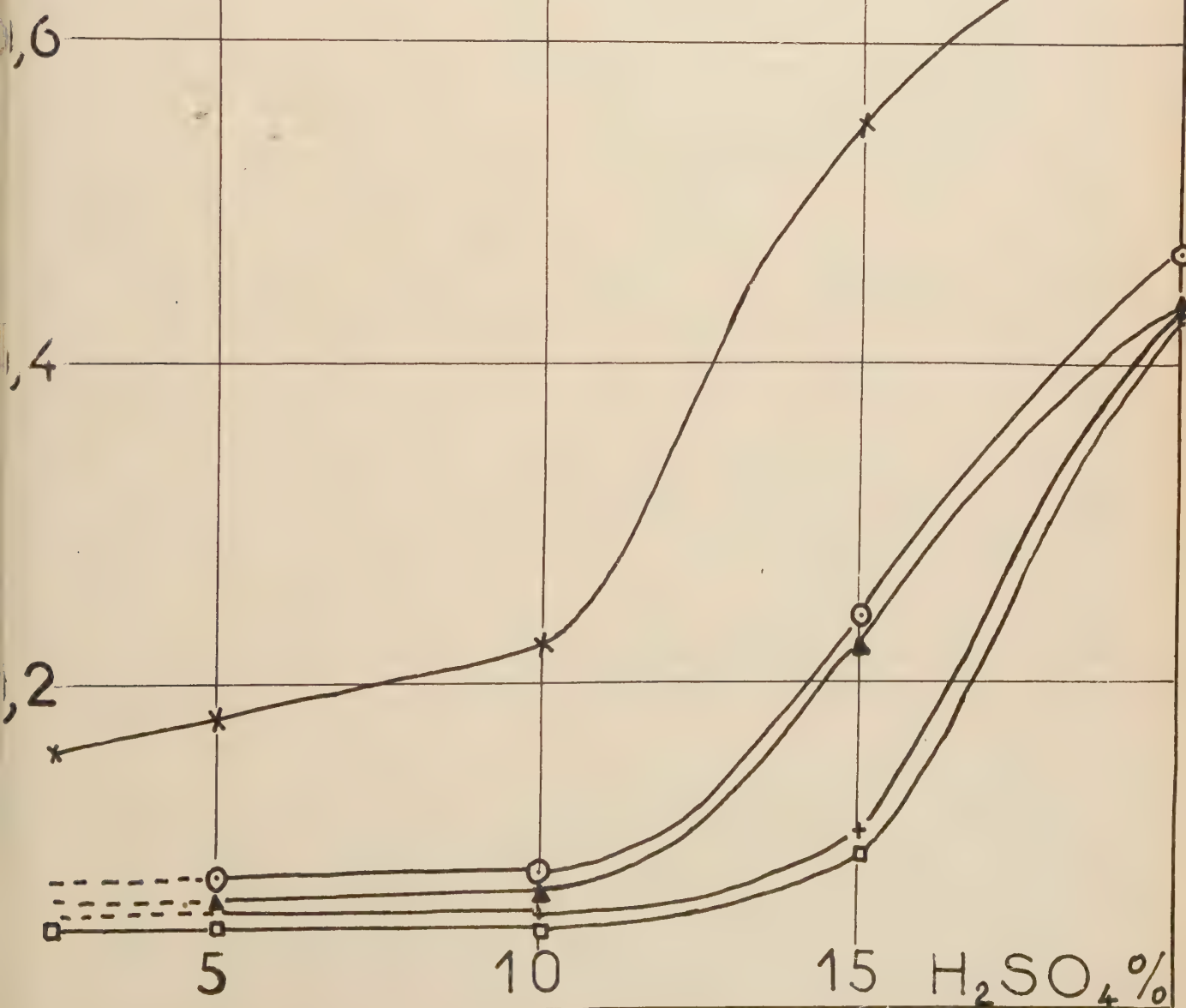
Na ₂ SO ₄ %	H ₂ SO ₄ %				
	2,5	5	10	15	20
0	0,162	0,18	0,225	0,555	0,685
5	0,08	0,08	0,08	0,188	0,47
10	0,07	0,072	0,072	0,23	0,44
20	0,053	0,053	0,054	0,095	0,44
30	-	0,06	0,06	0,100	0,44

Sur la figure 24, les densités optiques sont portées en ordonnées, les pourcentages en H₂ SO₄ en abscisses. Chaque courbe est relative à un pourcentage différent en Na₂ SO₄. L'opacité augmente avec la quantité d'acide et diminue lorsque la quantité de sel augmente.

Pour moins de 10 à 12 % d'H₂ SO₄, les membranes sont transparentes, l'opacité est presque constante. Au-dessus de

$\times$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0 \%$
 $\circ$ ——— 5 %
 $\blacktriangle$ ——— 10 %
 $+$ ——— 20 %
 $\square$ ——— 30 %

fig.24



cette valeur, l'opacité augmente très rapidement. C'est précisément dans la première région que le fil est brillant, débobinable et présente des qualités textiles acceptables. La surface longitudinale est peu tourmentée et le fil est soyeux et souple.

La deuxième région est celle des bains conduisant à un fil mat, à brins collés, difficilement dévidable, à sections presque sans indentation. Il n'y a plus de stries longitudinales, la surface est tourmentée, et c'est précisément ce manque de régularité superficielle qui crée la matité, le toucher rêche et le manque de souplesse du fil.

D. GONFLEMENTS

=====

La cellulose sèche est une substance excessivement hygroscopique. Un séchage usuel dans l'air à 105-110° C ne suffit pas pour obtenir un état de siccité absolu. Elle contient encore 0,5 % d'eau environ (19). Les données relatives à l'absorption de la vapeur d'eau par les fibres cellulosiques sont très nombreuses (20).

Cette propriété et les phénomènes qui en découlent sont de première importance dans le comportement de la cellulose dans les textiles. La grande affinité des premières quantités d'eau absorbées a d'abord été attribuée à la grande surface d'adsorption de la cellulose. Ceci semblait être confirmé par la forme des isothermes d'adsorption analogues à ceux de Langmuir.

Actuellement, l'existence réelle d'hydrates a été établie par les rayons X (hydrates I et II) (21) (22). Le caractère de la sorption a été reconnu comme celui d'un mélange homogène de 2 composés, et une autre interprétation est suggérée.

Contrairement à la formation d'hydrates dans les composés à bas poids moléculaires, les isothermes d'adsorption des composés à hauts poids moléculaires ne doivent pas donner une courbe en palier, mais une courbe continue analogue à celle de Langmuir.

Le réseau de la cellulose I (native) n'est pas accessible à l'eau. Pour les fibres natives, il n'y aura formation d'hydrate que dans la partie amorphe (hydrates I et II). Dans les fibres régénérées, la partie cristalline formera l'hydrate I et la partie amorphe les hydrates I et II. Dans cette dernière, les molécules d'eau n'ont pas à élargir le réseau. C'est pourquoi l'absorption de l'eau est préférentielle dans ces régions.

Dès que l'absorption commence, les fibres se gonflent. L'adsorption, accompagnée de la formation d'hydrates, est la première étape du gonflement; celui-ci se poursuit par recouvrement des chaînes macro-moléculaires par l'eau dans les régions amorphes. Cette dernière phase est souvent appelée "condensation capillaire". Comme les capillaires ne se forment qu'à mesure que le gonflement progresse, cette dénomination n'est pas très judicieuse. L'état final est atteint lorsque les fibres sont plongées dans l'eau liquide.

Le processus d'adsorption de l'eau sur les hydrates est mal connu. Aussi la valeur finale du gonflement ne pourra être reliée directement au pourcentage de matière amorphe; elle est probablement liée à la structure du système micellaire de la fibre. Plus le réseau correspondant sera lâche, plus il laissera passage aux molécules d'eau qui le distendront. Ceci permet de penser que pour un même groupe de fibres régénérées, le gonflement sera d'autant plus grand que le pourcentage de matière amorphe sera plus grand, et les chaînes cellulosesques plus écartées. La détermination du gonflement présente donc un énorme intérêt pour la connaissance de la structure des fibres.

Expérimentalement, elle est réalisée de la façon suivante, selon la méthode de MEUNIER et ses élèves (23) (24). Le fil (0,8 à 1 gr) est mis à gonfler pendant 1 h. 30' dans 150 cc d'eau distillée, maintenue à la température constante de 20 ° C, et agitée périodiquement. Il est ensuite essoré pendant 15' par centrifugation à 3.500 t/m, puis pesé, ce qui donne son poids p' à l'état gonflé. Il est ensuite séché à 110° C dans l'air durant 3 heures. Au bout de ce temps, il reste encore 0,5% d'eau dont il n'a pas été tenu compte. Le fil sec est pesé très rapidement: soit P son poids à l'état sec. Le gonflement est exprimé en grammes d'eau pour 100 grammes de fil sec. Les résultats sont donnés comme précédemment, par ordre de concentrations croissantes en acide des bains correspondants.

TABLEAU XII

N°3	Composition des bains %			Gonflements	
	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Zn SO ₄	Fil sans tension	Fil avec tension
1	7,5	13	1	122	108
2	8,5	15	1	109	99
3	8,9	20	1	100	95
4	9,1	20	0	-	99

TABLEAU XII (suite)

N°3	Composition des bains %			Gonflements	
	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Zn SO ₄	Fil sans tension	Fil avec tension
5	10,2	5	1	182	-
6	11,3	22	1	100	-
7	12	20	1	160	-
8	12,7	25	1	99	91
9	15,3	30	1	180	-
10	15,5	0	1	218	-
11	20,1	0	1	234	-
12	20,0	5	1	224	-
13	20,1	10	1	229	-

Les plus faibles gonflements correspondent aux bains 1, 2, 3, 4, 6, 8 et sont voisins de 100. Ce classement est le même que celui établi pour la morphologie des fibres et l'opacité des membranes.

L'effet du sulfate de soude sur le gonflement est caractéristique. En comparant les valeurs correspondant aux bains 7 et 8, on voit que 5 % supplémentaires de ce sel suffisent à faire passer le gonflement de 160 à 99. Cette influence ne se prolonge pas pour des concentrations trop élevées en H₂ SO₄; puis avec 15,3 % de celui-ci et 30% de Na₂ SO₄ (Bain n° 9) le gonflement est très élevé: 180.

Les fils obtenus avec tension ont un gonflement légèrement inférieur à ceux obtenus sans tension. En comparant les gonflements correspondant aux bains N° 3 et 4, on voit que l'influence de Zn SO₄ jusqu'à la concentration de 1%, est nulle.

E. PROPRIETES MECANQUES

=====

La détermination des caractéristiques mécaniques d'une fibre présente un intérêt technologique incontestable. Elle est

constamment pratiquée dans les Laboratoires de contrôle de l'industrie textile.

Des mesures comparatives faites sur des fibres diversement orientées, ont montré que la résistance à la traction est une fonction croissante du degré d'orientation (25) (26) (27) (28). Celle des fibres régénérées diminue beaucoup à l'état humide, alors que celle des fibres natives augmente jusqu'à une teneur en eau de 9 % et reste constante au-delà de cette valeur. D'après Hermans, la distribution des chaînes cellulosiques dans une section de fibre régénérée est beaucoup moins régulière que dans une section de fibre native. Ce serait là l'explication de la constatation précédente (29).

J'ai mesuré les ténacités et les allongements à la rupture des fibres précédemment obtenues, sèches et humides. La ténacité est le rapport de la charge de rupture d'un fil exprimée en grammes, au titre de ce fil exprimé en deniers.

Titre en deniers = poids en grammes de 9 km de fil.

Pour la détermination du titre et de la ténacité, les fibres étaient conditionnées à 25-26° C dans une atmosphère à 65-66 % d'humidité. Le titre des fibres étudiées est compris entre 136 et 140 deniers.

Le fil étant prélevé sur le milieu de la bobine, les valeurs adoptées correspondent à la moyenne de 5 ou 10 essais suivant la reproductibilité des mesures. Les bains sont classés comme précédemment. T_S et T_H sont les ténacités pour le fil sec ou humide, A_S et A_H les allongements en % à la rupture (Tableau XIII). Sauf pour les fibres correspondant aux bains 5 et 9, les caractéristiques sont voisines. On retrouve le même classement des fibres établi précédemment.

L'efficacité de la filature avec tension peut être définie par le rapport des ténacités des fibres étirées et non étirées. Pour les bains 1, 2, 3, 8, il est respectivement de : 1,25; 1,21; 1,30; 1,33.

Il semble donc que l'accroissement de la concentration de $Na_2 SO_4$ favorise l'efficacité de l'étirement. Ceci n'est pas surprenant, puisque l'étirement n'est efficace que sur le gel de xanthate, d'autant mieux formé que la concentration en électrolyte est plus élevée. Le bain n° 4 où le sulfate de zinc est absent, conduit à un fil d'élasticité plus faible.

TABLEAU XIII

N°	Composition des bains %			Filature sans tension				Filature avec tension			
	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Zn SO ₄	T _S	T _H	A _S	A _H	T _S	T _H	A _S	A _H
1	7,3	13	1	1,49	0,70	27,4	56,4	1,86	0,81	16,3	30,5
2	8,5	15	1	1,59	0,71	31,8	56,2	1,93	0,83	18,0	30,6
3	8,9	20	1	1,50	0,78	30,1	59	1,96	0,96	18,9	38,8
4	9,1	20	0	-	-	-	-	1,81	0,74	16,7	24,1
5	10,2	5	1	0,74	0,22	16,2	23	-	-	-	-
6	11,3	22	1	1,56	0,68	26,6	49,9	-	-	-	-
8	12,7	25	1	1,53	0,78	30,1	58	2,03	1,1	19,1	38,7
9	15	30	1	1,07	0,39	20,3	45,6	-	-	-	-

Il est tentant de voir, dans le gonflement, un facteur de diminution de résistance à la traction des fibres humides. En portant en ordonnées les rapports $\frac{T_S}{T_H}$ pour les différents bains

et en abscisses les gonflements correspondants (fig. 25), on voit que la résistance à la traction diminue d'autant plus que le gonflement est plus élevé. Cependant la répartition des points obtenus n'est pas régulière.

En particulier pour les bains n° 5 et n° 9 de gonflements identiques, ces rapports sont très différents, respectivement: 3,36 et 2,74.

Il faut donc conclure que le facteur gonflement n'est pas unique et admettre que, pour le bain n° 9, la pression osmotique, très élevée, due à la forte concentration en Na₂ SO₄ (30 %), augmente la cohésion entre les chaînes. En accord avec Hermans, on peut penser que l'arrangement des chaînes cellulosiques dans la section transversale de la fibre, est meilleur pour ce bain que pour le bain n° 5.

En comparant les allongements à la rupture et les gonflements, on remarque que les fibres les plus gonflées sont les moins élastiques. L'augmentation de l'élasticité entre les fibres sèches et humides est une fonction décroissante du

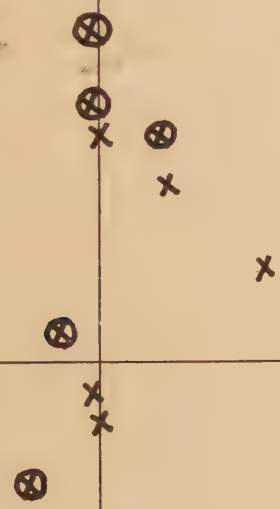
$$\frac{T_s}{T_H}$$

fig. 25

x bain 5

x bain 9

5



x fibres non ét.
 o fibres étirées

5

gonflements

100

150

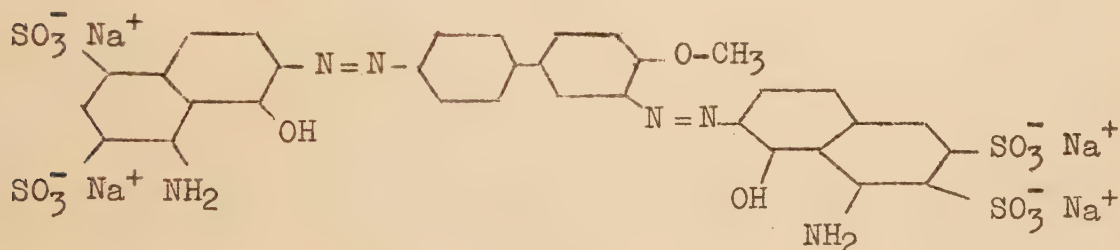
200

gonflement. Cependant, comme pour les ténacités, ce facteur ne semble pas unique, il semble bien, en comparant les rapports $\frac{AH}{AS}$ des bains 5 et 9 respectivement égaux à 1,42 et 2,24, que la concentration élevée en $Na_2 SO_4$, cause d'une forte pression osmotique, ait un rôle important.

F. AFFINITE TINCTORIALE

La partie amorphe d'une fibre absorbe plus de colorant que la partie cristalline. Cet effet étant d'autant plus marqué que la molécule de colorant est plus grosse (30). L'affinité tinctoriale des différentes fibres devrait permettre de vérifier les résultats acquis après les mesures de gonflements et la détermination des propriétés mécaniques. La méthode choisie est rapide. Bien que moins rigoureuse que la méthode de désorption du colorant fixé par extractions répétées, dans un mélange pyridine-eau à chaud (31), elle donne des résultats satisfaisants.

Le colorant utilisé est le bleu 2 F à 35, 2 % de pureté de formule suivante :



La solution mère contient 100 mgrs de colorant pur et 1 gr de Cl Na par litre d'eau distillée.

Pour que la méthode colorimétrique employée, basée sur la quantité de colorant restant dans la solution après teinture, soit efficace, le volume de solution colorante est faible. Cet inconvénient pouvant se répercuter sur l'homogénéité de la teinture est compensé par une forte agitation. Un poids connu de fibre (environ 300 mgrs), séchée à 105° C après avoir été lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les produits d'enzimage, est immergée dans 30 cc de solution mère chauffée à 70° C, contenue dans un erlen de 50 cc. Celui-ci est hermétiquement bouché. Il est placé dans une étuve chauffée à 70° C pendant un temps connu et vigoureusement agité toutes les 5'.

On vide ensuite la solution mère dans une fiole de 200 cc, la fibre est lavée plusieurs fois à l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne se colore plus. Les eaux de lavage sont jointes à la solution, on amène à 200 cc et passe au colorimètre.

La longueur d'onde du maximum d'absorption est 6250 Å. La loi de LAMBERT-BEER est satisfaite pour les concentrations en colorant inférieures à 10 mgrs/litre.

La cuve a une épaisseur de 1 cm. Une variation de concentration de 1 mgr/litre correspond à une variation de densité optique de 0,073.

Bien que des quantités importantes de colorant soient absorbées, la teinture n'est pas solide, et la presque totalité des colorants est désorbée par ébullition prolongée dans l'eau. Les fibres ont été teintes pendant 45' et 2 heures.

TABLEAU XIV

Composition des bains en %				Filature sans tension		Filature avec tension	
N°	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Zn SO ₄	t = 45'	t' = 2 h.	t = 45'	t' = 2 h.
1	7,3	13	1	0,56 %	0,72 %	0,48 %	0,64 %
2	8,5	15	1	0,60 %	0,71 %	0,43 %	0,62 %
3	8,9	20	1	0,54 %	0,68 %	0,46 %	0,64 %
4	9,1	20	0	-	-	0,25 %	0,53 %
6	11,3	22	1	0,55 %	0,70 %	-	-
8	12,7	25	1	0,53 %	0,71 %	0,42 %	0,69 %
9	15,3	30	1	0,75 %	0,95 %	-	-

Les fibres étirées absorbent toujours moins de colorant que les fibres non étirées.

Sauf pour les bains N° 4 et N° 9, les résultats sont à peu près identiques. Le bain n° 4 ne contient pas de Zn SO₄, le

colorant est moins absorbé, on pourrait conclure à une meilleure orientation. Cette hypothèse n'est pas vérifiée par les essais mécaniques, le gonflement, ni dans les travaux antérieurs (32). Pour une durée d'immersion de 2 heures, le coefficient d'absorption tinctoriale de ce fil est de 0,53 %, c'est-à-dire proche des valeurs trouvées pour les autres fibres (0,65 %); au contraire l'écart est grand, 0,25 % au lieu de 0,45 % pour une immersion de 45 minutes. Cette constatation permet d'admettre que la quantité de colorant absorbée est la même à l'équilibre et que seule varie la vitesse d'absorption.

On constate d'autre part que le fil préparé avec le bain n° 9 absorbe une plus grande quantité de colorant, ce qui est parfaitement en accord avec son fort gonflement et sa faible ténacité.

G. DIAGRAMME DE RAYONS X

=====

Les clichés obtenus à l'aide de la spectrographie X, pour des fibres de cellulose dont l'orientation est uniaxiale, sont appelés diagrammes de fibres. Leur importance n'est pas contestée dans les déterminations qualitatives et quantitatives d'orientation des parties cristallines des fibres.

Après les premiers travaux d'HERZOG et JANCKE (33), les applications demeurèrent du domaine qualitatif. Il fallut attendre SISSON et CLARK (34) pour entrevoir les premières conclusions quantitatives de tels spectres basées sur la détermination de l'intensité de la radiation diffractée.

Les premières conclusions théoriques données par KRATKY (35) furent développées et exploitées par HERMANS (36).

Les cristallites de la fibre idéale sont disposés parallèlement à l'axe. Les plans cristallographiques perpendiculaires à l'axe de la fibre sont appelés diatropiques, par exemple le plan (020). Ceux parallèles à cet axe sont appelés paratropiques, par exemple les plans $101-10\bar{1}$, 002.

Sur la ligne équatoriale du diagramme, en allant du centre vers la périphérie, on rencontre les taches de diffraction correspondant aux plans paratropiques 101 , $10\bar{1}$ et 002; sur le méridien, les plans diatropiques.

La cellulose II (régénérée), donne des taches de diffraction 002 et $10\bar{1}$ difficilement séparables par les mesures d'intensité.

Si l'orientation n'est pas parfaite, comme c'est toujours le cas pour les fibres réelles, il existe une distribution statistique des angles entre l'axe du cristal et l'axe de la fibre. Les taches de diffraction prennent la forme de faucilles s'étendant circulairement autour du point d'incidence du faisceau de rayons X. L'intensité de la radiation diffractée le long des faucilles représente une mesure de la distribution de l'orientation des plans cristallographiques correspondants.

En dehors des déterminations d'intensité précédentes, l'orientation et l'ordre latéral de la fibre sont caractérisés par des facteurs empiriques. Pour caractériser l'orientation des fibres relativement peu orientées, INGERSOLL (32) introduit un facteur appelé "nombre d'orientation" O , défini par le rapport :

$$O = \frac{I_{eq}}{I_p}$$

I_{eq} étant l'intensité de la tache d'interférence, à l'équateur,
 I_p étant l'intensité du halo correspondant au pôle.

Il définit l'ordre latéral par le rapport :

$$OL = \frac{I_{10\bar{1}} - I_m}{I_{10\bar{1}}} \times 100 = \left\{ 1 - \frac{I_m}{I_{10\bar{1}}} \right\} \times 100$$

I_m correspond au minimum d'intensité entre les taches d'interférences $10\bar{1}$ et $10\bar{1}$. J'ai déterminé ces deux facteurs. La séparation des taches 002 et $10\bar{1}$ est impossible, pour les fibres régénérées, leurs intensités respectives sont très voisines. Je me suis servi d'une intensité moyenne.

Déterminations photométriques des rapports d'intensités.

Elles nécessitent une correction de fond continu. Les rapports précédents O et OL sont calculés à partir des déviations du galvanomètre obtenues au microphotomètre.

Soient I_1 et I_2 les intensités des radiations diffractées, I_f l'intensité du fond continu.

d_1 et d_2 les densités de noircissement correspondant à la fois aux radiations diffractées et au fond continu, d_f celle due au fond continu et enfin D_1 , D_2 , D_f les déviations correspondantes du galvanomètre, obtenues au microphotomètre.

La densité optique d'une tache est donnée par la formule :

$$d = \gamma \log (I - I_f) - i$$

γ coefficient de contraste de la plaque
 E durée de l'exposition
 p coefficient de SCHWARTCHIELD de l'émulsion = 1 pour les rayons X
 i une constante.

En appliquant la formule aux 2 taches de diffraction et au fond, il vient :

$$d_1 = \gamma \log \left[(I_1 + I_f) E \right] - i$$

$$d_2 = \gamma \log \left[(I_2 + I_f) E \right] - i$$

$$d_f = \gamma \log (I_f E) - i$$

$$d_1 - d_f = \gamma \log \frac{I_1 + I_f}{I_f} \quad (a)$$

$$d_2 - d_f = \gamma \log \frac{I_2 + I_f}{I_f} \quad (b)$$

La déviation du galvanomètre est proportionnelle à la fraction de lumière transmise :

$$d_1 = C - \log D_1; \quad d_2 = C - \log D_2; \quad d_f = C - \log D_f$$

$$C = cte = \log I_0.$$

$$d_1 - d_f = \log \frac{D_f}{D_1} \quad (c); \quad d_2 - d_f = \log \frac{D_f}{D_2} \quad (d)$$

$$(a) \text{ et } (c) \text{ donnent : } \gamma \log \frac{I_1 + I_f}{I_f} = \log \frac{D_f}{D_1} \quad (d)$$

$$\text{soit : } \frac{I_1 + I_f}{I_f} = \left\{ \frac{D_f}{D_1} \right\}^{1/\gamma} \quad (e)$$

$$(b) \text{ et } (d) \text{ donnent : } \gamma \log \frac{I_2 + I_f}{I_f} = \log \frac{D_f}{D_2}$$

$$\text{soit : } \frac{I_2 + I_f}{I_f} = \left\{ \frac{D_f}{D_2} \right\}^{1/\gamma} \quad (f)$$

de (e) et (f), on tire :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{D_f^{1/\gamma} - D_1^{1/\gamma}}{D_f^{1/\gamma} - D_2^{1/\gamma}}$$

Le nombre d'orientation est alors défini par :

$$O = \frac{I_{eq}}{I_p} = \frac{D_f^{1/\gamma} - D_{eq}^{1/\gamma}}{D_f^{1/\gamma} - D_p^{1/\gamma}}$$

et l'ordre latéral par :

$$OL = \frac{I_{10\overline{1}, 002} - I_m}{I_{10\overline{1}, 002}} \times 100 = \left\{ \frac{1 - D_f^{1/\gamma} - D_m^{1/\gamma}}{D_f^{1/\gamma} - D_{10\overline{1}, 002}^{1/\gamma}} \right\} \times 100$$

Les formules ne sont valables que lorsqu'elles sont appliquées pour la partie rectiligne de la courbe de noircissement $d = f(\log I_t)$ où γ est constant. Le temps de pose et les conditions de développement ont été choisis pour que cette condition soit réalisée.

Le coefficient de contraste γ a été déterminé pour les raies $K\alpha_1, \alpha_2$ du Cuivre, à intensité de rayonnement C_{te} , et pour des temps de pose variables. Les conditions de développement étaient les mêmes que pour les diagrammes de fibre.

La valeur trouvée pour γ est 0,85.

La radiation X utilisée est constituée par l'ensemble des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du Cuivre. $K\alpha_{1, 2} = 1,54 \text{ \AA}$. La raie K d'intensité plus faible est presque totalement éliminée par un écran de Nickel.

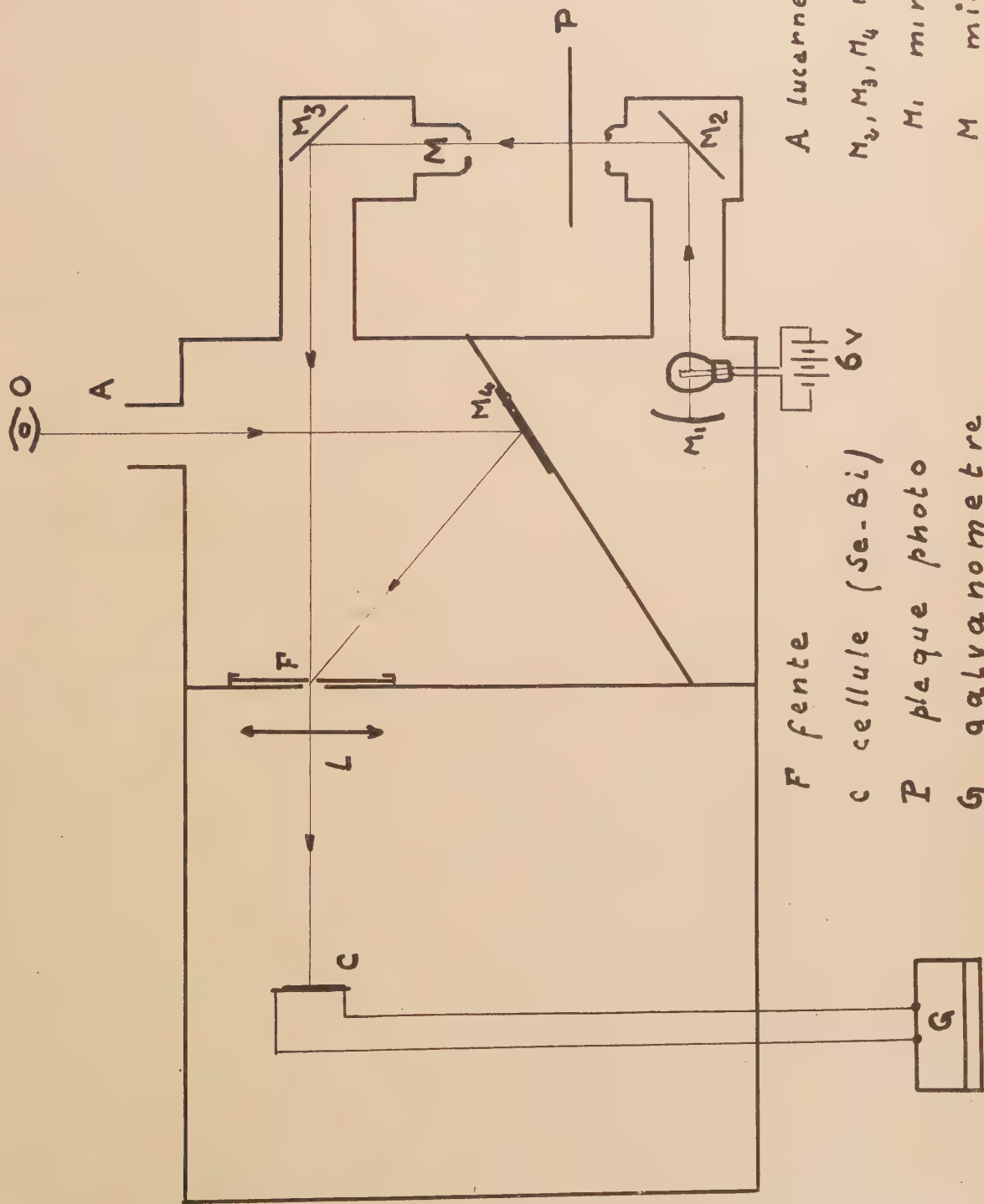
La tension du tube à rayons X est maintenue à 35 kv, et son débit à 5 mA.

Le paquet de fibres parallèles est installé contre le collimateur ($\phi = 0,5 \text{ mm}$) (longueur 2 cm) et perpendiculairement au faisceau de rayons X.

La distance du collimateur au papier photographique a été gardée constante durant tous les essais et égale à 7 cm environ. Le temps de pose est de 15 heures.

Le photomètre utilisé est du type THOVERT (fig. 26). L'image agrandie de la tache étudiée vient se former sur la fente. Celle-ci est choisie de dimensions telles qu'elle couvre la

fig. 26



A Lucarne d'observation
 M₂, M₃, M₄ miroirs plans
 M₁ miroir concave
 M microscope
 L lentille conver-

F fente
 c cellule (Se-Bi)
 P plaque photo
 G galvanometre
 O oeil

moitié de la tache agrandie en largeur et 3 mm en hauteur.

On cherche la déviation D_{eq} minimum par tâtonnement, de telle sorte qu'elle corresponde à l'intensité I_{eq} maximum diffractée à l'équateur. L'intensité minimum I_m est recherchée de la même manière.

TABLEAU XV

N° Bain	Composition %			Nombre d'orientation O	
	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Zn SO ₄	non étiré	étiré
1	7,3	13	1	-	2,2
3	8,9	20	1	1,9	2,3
4	9,1	20	0	-	2,3
8	12,7	25	1	1,8	2,4
9	15,3	30	1	1,5	-

On remarque que l'étirement élève naturellement le nombre d'orientation.

La précision des mesures ne permet pas d'établir une bonne distinction dans chacune des deux classes de fibres (filées sans tension, et avec tension). Seule la fibre correspondant au bain n° 9 se distingue nettement des autres par un nombre d'orientation beaucoup plus faible. Ce fait se trouve parfaitement en accord avec les données établies précédemment au sujet de cette fibre: ténacité faible, gonflement élevé.

La précision des mesures de détermination de l'ordre latéral ne permet pas de faire de distinction pour les fibres correspondant aux bains 1, 3, 4, 8.

Les valeurs trouvées se situent entre 55 et 60. Comme pour le nombre d'orientation, seule la fibre n° 9 est nettement différenciée par un ordre latéral beaucoup plus faible: 40.

Pour cette fibre, la répartition des chaînes cellulose dans la section doit être moins régulière que pour les fibres à ordre latéral plus élevé. Ce fait se trouve parfaitement en accord avec le rapport élevé $\frac{TS}{TH} = 2,74$ (d'autant plus grand que l'ordre latéral est plus faible $\frac{TH}{TS}$ (29)). Pour les autres fibres d'ordre latéral plus élevé 55-60, le rapport $\frac{TS}{TH}$ est voisin de 2,12.

- C O N C L U S I O N - =====

Ce travail avait pour but de rechercher le lien entre la structure du fil de rayonne viscosé, dont dépendent ses qualités textiles, et la composition des bains de coagulation.

J'ai été, au préalable, amené à déterminer quelques propriétés physiques des bains et, en particulier, leur conductibilité.

J'ai pensé que la structure du fil devait être reliée au mécanisme de la coagulation. Celle-ci dépend elle-même de la diffusion des ions acides du bain régénérateur de la cellulose.

Pour cette étude, une méthode statique, expérimentalement simple, a été mise au point. Elle pourrait être employée pour des études analogues, et notamment dans le cas particulier de la viscosé, pour déterminer la vitesse de formation des gels de xanthate. Dans ce dernier cas, de nouvelles difficultés expérimentales créent un manque de précision; elles ne semblent pas insurmontables.

J'ai défini, d'une manière relative, la vitesse de coagulation. L'influence des concentrations ($H_2 SO_4$, $Na_2 SO_4$, $Zn SO_4$) de la température et du mûrissement de la viscosé, sur cette vitesse, a été déterminée.

- La vitesse de coagulation augmente avec le pourcentage en acide, linéairement pour des pourcentages en $Na_2 SO_4$ inférieurs à 10%.

- Le sulfate de soude diminue la vitesse de coagulation. Cette influence peut être attribuée à la rétrogradation de la dissociation de $H_2 SO_4$, cause d'une augmentation de la concentration en ions HSO_4^- , moins mobiles que les ions H^+ .

- L'attraction des ions du bain par la viscosé sera d'autant plus grande que la différence entre les pressions osmotiques des deux milieux sera plus élevée. La pression osmotique de la viscosé est constante. Celle du bain croît avec la concentration en $H_2 SO_4$ et $Na_2 SO_4$.

Ces deux hypothèses permettent de rendre compte de l'influence du sulfate de soude sur la vitesse de coagulation.

L'étude critique des résultats obtenus, en particulier l'accroissement de la vitesse de coagulation avec le pourcentage en $H_2 SO_4$ (pour des pourcentages constants en $Na_2 SO_4$), met en évidence le fait suivant :

pour des pourcentages en sulfate de soude supérieurs à 10%, la vitesse croît rapidement à partir de 10% d'acide sulfurique. C'est précisément vers cette concentration que la filature conduit à des fils présentant de bonnes qualités textiles. Ce fait se trouve entièrement vérifié dans la dernière partie de ce travail, relative à l'étude du fil.

L'influence de la température sur la vitesse de coagulation est traduite par un coefficient calculé à partir des vitesses déterminées à 25 et 45° C. Il varie avec les concentrations en acide et en sel.

L'introduction de Zn SO_4 , jusqu'à 10%, n'a pas d'influence sur la vitesse de coagulation. On peut attribuer ce fait au faible coefficient de dissociation de Zn SO_4 .

Le degré de mûrissement de la viscose semble également sans action.

La filature de la viscose dans les bains expérimentés et l'étude morphologique des fils obtenus, permettent de définir les bains capables de donner des fibres dont les propriétés textiles sont acceptables.

Les fibres obtenues par filature dans les bains dont la composition s'éloigne trop de celle correspondant aux points de transition définis précédemment, présentent un gonflement élevé. Puisque le réseau micellaire est plus lâche, ces fibres doivent présenter des caractéristiques mécaniques inférieures, ce que l'expérience vérifie. Le fil est mat, les brins sont collés, les sections transversales ont des formes irrégulières presque sans indentation. La détermination, sur les diagrammes de rayons X, du nombre d'orientation et de l'ordre latéral, vient confirmer ces résultats.

Les fibres obtenues dans les bains de composition voisine de celles des points de transition ($\text{H}_2 \text{SO}_4$, 7 à 12% : $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ supérieur à 12%), sont relativement bien ordonnées. Les caractéristiques sont d'autant plus mauvaises que l'on s'éloigne de cette région.

Il est logique de penser que la structure du fil dépend pour une part importante de celle du gel de xanthate à l'intérieur duquel s'effectue progressivement la régénération de la cellulose.

La vitesse de formation du gel, comme je l'ai observé qualitativement, croît avec la concentration totale en sels et en acide :

- pour une concentration totale faible, la régénération se

fera à partir de la viscosa ou d'un gel mal formé, donc dans un milieu très mal ordonné;

— pour une concentration totale suffisante pour permettre la régénération au sein d'un gel de xanthate complètement formé, deux cas extrêmes doivent être envisagés :

a/ vitesse de coagulation élevée (fortes concentrations en H_2SO_4). La coagulation est trop brutale pour que les chaînes celluloses puissent se réarranger et former un réseau ordonné.

b/ vitesse de coagulation faible (faibles concentrations en H_2SO_4). Le gel est fixé lentement à l'état de cellulose régénérée, le réseau intermicellaire reste lâche.

Le cas intermédiaire, où la concentration totale est suffisante et la pression osmotique également, correspond à une vitesse de coagulation modérée, qui conduit à la structure la mieux ordonnée.

Ce travail permet de comprendre les raisons pour lesquelles le domaine des concentrations en sels et acide des bains de régénération de la cellulose à partir de la viscosa, pour obtenir de bonnes fibres, est restreint.

Un certain nombre d'hypothèses, basées sur des résultats expérimentaux, ont été proposées. Elles pourraient être vérifiées plus largement par de nouvelles recherches, en particulier sur des viscoses de compositions différentes de celle qui a été utilisée, et surtout par l'étude de la structure immédiate du gel à l'instant même où la régénération a lieu.

Ce travail apportera, je l'espère, sa participation à la résolution du problème délicat de la coagulation de la viscosa et de son rapport avec la structure des fibres de cellulose régénérée, pour lequel peu de solutions avaient été proposées jusqu'ici. Parmi celles-ci d'ailleurs, la majorité semblait empirique.

- B I B L I O G R A P H I E -

=====

- (1) SOBUE, KIESSIGI, HESS - Z. Physik. Chem.
B. 43-312 (1939).
- (2) CHAMPETIER - Ann. de Chim. (X)
20-5 (1935)
- (3) STAUDINGER-REINECKE - Papierfabrikant.
36-558 (1938).
- (4) P.H. HERMANS - Physic and Chemistry of Cellulose fibers
(Eselvier).
P. 343.
- (5) NOGUCHI-TATSUYA - J. Soc. chem. Ind. Japan.
45-27, 57 (1942).
- (6) MATUMOTO - J. Soc. chem. Ind. Japan .
41-380 (1939).
- (7) INOUE - J. Soc. chem. Ind. Japan.
41 - 357 (1938).
- (8) - AUDUBERT-QUINTIN - Electrochimie théorique.
p. 27.
- (9) - J.C. PARIAUD et J. FERRIER - Bull. Soc. Chim.
19, p. 227 (1952).
- (10) - POZNANSKI - Zr. Angew. Chem.
51 - 768 (1938).
- (11) Z. KAWATA - J. Cellulose Inst. (Japan).
17-27 (1941).
- (12) STAMM. A.J. - Ind. Eng. Chem.
27 - 401 (1935).
- (13) P.H. HERMANS - Contribution à l'étude physique des fibres
cellulosiques.
I (DUNOD) 1952. P. 98.
- (14) J.C. PARIAUD et J. FERRIER - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.
72, p. 218-226 (1953).
- (15) J.J. STÖCKLY - Kolloïd. Z.
105 - 190 (1943).
- (16) G. CENTOLA - Boll. Sci. Fac. chim. Ind. Bologna.
I 1946 (1942).

- (17) SIGNER et MEYER - *Helv. chim. Acta.*
28 - 325 (1945).
- (18) LOTTERMOSER et WULTSCH - *Kolloïd Z.*
83 - 180 (1938).
- (19) H. OST et WESTHOFF - *Chem. Ztg.*
33 - 197 (1909).
- (20) P.H. HERMANS - *Physic and chemistry of cellulose fibers*
(Eselvier) p. 195.
- (21) P.H. HERMANS et WEIDINGER - *Contribution à l'étude physique
des fibres cellulosiques.*
I. DUNOD. 1952.
- (22) SAKURADA et HUTINO - *Kolloïd Z.*
77 - 347 (1936).
- (23) REY - *Thèse Lyon 1927.*
- (24) GUYOT - *Thèse Lyon 1929.*
- (25) MATANO et M. NAKAMOTO - *J. Soc. Chim. Ind. Japan.*
39 B, 194, 406, 478 (1936).
- (26) Y. GO et Y. KUBO - *J. Soc. Chem. Ind. Japan.*
39 B, 458 (1936).
- (27) SAKURADA - *Papierfabrikant.*
36 - 252 (1938).
- (28) OZAWA - *J. Soc. Chem. Ind. Japan.*
40 B, 174 (1937).
- (29) P.H. HERMANS - *Kolloïd Z.*
108 - 177 (1944).
- (30) VICKERSTAFF - *Physical chemistry of Dryeing* (1950).
- (31) RATELADE et TCHETVERGOFF - *Revue Gén. Mat. Col.*
32, p. 302 (1928).
- (32) INGERSOLL - *J. Applied Phys.*
17 - 924 (1946).
- (33) HERZOK et JANCKE - *Z. Physik. Chem.*
139 - 235.
- (34) SISSON et CLARK - *Ind. Eng. Chem. Anal. ed.*
5 - 296 (1933).
- (35) KRATKY - *Kolloïd Z.*
64 - 213 (1933).
- (36) P.H. HERMANS, KRATKY et PLATZEK - *Kolloïd Z.*
86 - 245 (1939).

- TABLE DES MATIERES -

	<u>Pages</u>
I - INTRODUCTION	1
II - CHAPITRE I. Propriétés physico-chimiques des bains de coagulation	4
A - Conductibilités	4
B - Densimétrie	13
C - Réfractométrie	13
D - Tensions superficielles	13
III - CHAPITRE II. Diffusion des bains de coagulation dans la viscosse.	18
A - Méthode expérimentale	19
B - Interprétation de la méthode	23
C - Résultats	27
1) Couche de xanthate gélifié	27
2) Couche de cellulose régénérée	30
-a- Influence de la tempéra- ture et des concentrations en H_2SO_4 et Na_2SO_4 sur la vitesse de coagulation	30
-b- Influence du sulfate de zinc	49
-c- Influence du mûrissement	50
IV - CHAPITRE III. Filature dans les bains expérimentés	53
A - Filature	53
B - Morphologie des fibres	54
C - Opacité des membranes de cellu- lose régénérée	61
D - Gonflements	63
E - Propriétés mécaniques	65
F - Affinité tinctoriale	69
G - Diagramme de Rayons X	71
V - CONCLUSION	77
VI - BIBLIOGRAPHIE	80
